

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-533495

(P2004-533495A)

(43) 公表日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	B41M 5/00	4J039
C09B 31/10	B41M 5/00	E
C09B 31/11	C09B 31/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 57 頁) 最終頁に続く		

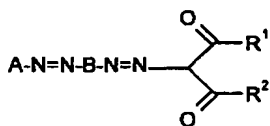
(21) 出願番号	特願2002-571769 (P2002-571769)	(71) 出願人	500060825
(86) (22) 出願日	平成14年3月7日 (2002.3.7)		アベシア・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		イギリス国マンチェスター エム9・8ズ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/001028		イーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハ
(87) 国際公開番号	W02002/072708		ウス
(87) 国際公開日	平成14年9月19日 (2002.9.19)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	0106345.2		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成13年3月14日 (2001.3.14)	(74) 代理人	100076691
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 増井 忠武
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 化合物、組成物及び方法

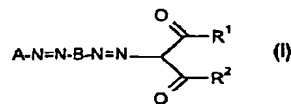
(57) 【要約】

媒体及び以下の式 (1) :

【化1】



式(1)



【式中:

Aは、所望により置換されたアリールであり；
 Bは、所望により置換されたアリーレンであり；そして
 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に NR^3R^4 、ヒドロキシ、
 アルコキシ又はヒドロカルビルであり；
 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にH、アルコキシ又は C_{1-30}
 ヒドロカルビルであるか、或いは R^3 及び R^4 は、これ
 らが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香
 族環系を表す；]

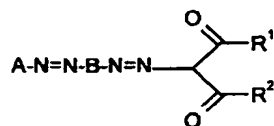
の化合物を含んでなる組成物をインクジェット印刷機に

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

媒体及び以下の式 (1) :

【化 1】



式(1)

10

[式中:]

A は、所望により置換されたアリールであり;

B は、所望により置換されたアリーレンであり;そして

R¹及びR²は、それぞれ独立にNR³R⁴、ヒドロキシ、アルコキシ又はヒドロカルビルであり;

R³及びR⁴は、それぞれ独立にH、アルコキシ又はC₁₋₃₀ヒドロカルビルであるか、或いはR³及びR⁴は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表す;]

の化合物を含んでなる組成物をインクジェット印刷機によってその上に適用することを含んでなる、基質の着色のための方法。

20

【請求項 2】

式 (1) の化合物において、A が所望により置換されたフェニルであり、そしてB が所望により置換されたフェニレンである、請求項 1 に記載のインクジェット印刷法。

【請求項 3】

式 (1) の化合物において、R¹及びR²の一方が所望により置換されたC₁₋₁₈アルキルであり、そして他方がNR³R⁴であり、ここにおいてR³及びR⁴の一方がH又はC₁₋₄-アルキルであり、そして他方がH、所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたピリジルである、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷法。

【請求項 4】

前記媒体が、液体媒体である、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷法。

30

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の方法によって印刷された基質、特に紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド、織物生地、プラスチック、ガラス及び金属。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において定義された式 (1) の化合物、並びに水及び有機溶媒の混合物又は水を含まない有機溶媒を含んでなる媒体を含んでなる組成物。

【請求項 7】

10 μm より小さい平均細孔サイズを有するフィルターを通して濾過された、請求項 6 に記載の組成物。

40

【請求項 8】

1000 ppm より少ない二価及び三価の金属イオンの合計濃度を持つ、請求項 6 又は 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

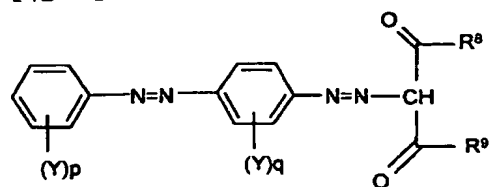
【請求項 9】

インクジェット印刷用インク又は液体染料濃縮物である、請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

以下の式 (2) :

【化 2】



式(2)

〔式中：

p は、0 ないし 5 であり；

q は、0 ないし 4 であり；

それぞれの Y は、H、カルボキシ、ホスファート、スルホ、ニトロ、シアノ、ハロ、ウレイド、 SO_2F 、ヒドロキシ、エステル； $-\text{NR}^5\text{R}^6-\text{COR}^5$ 、 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{NHCOR}^5$ 、カルボキシエステル、スルホン、及び $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ からなる群から独立に選択され、ここにおいて R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に H 又は所望により置換されたアルキル（特に C_{1-4} -アルキル）であり；

R^8 は、OH、所望により置換された C_{1-18} アルキル、アルコキシ、所望により置換されたアリール、所望により置換されたヘテロアリールであり；

R^9 は、OH 又は $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ であり；

R^{10} は、H 又は所望により置換された C_{1-18} アルキルであり；そして

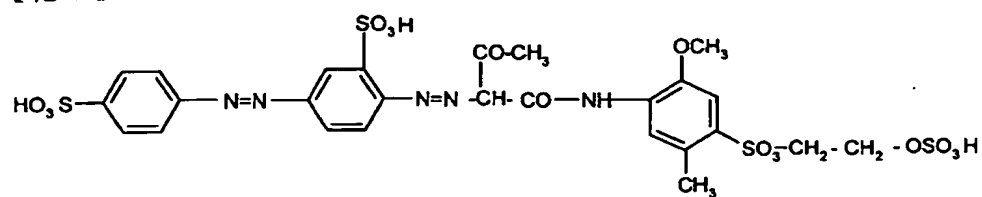
R^{11} は、H、所望により置換された C_{1-18} アルキル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたヘテロアリールであるか、或いは R^{10} 及び R^{11} は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表し；

但し、式(2)の化合物は、 R^{12} が H 又はスルホであり； R^{13} が C 1 又はメトキシであり；そして R^{14} 及び R^{15} が独立に H 又はメトキシである、以下の式：(3)、(4)、(5) 又は(6)：

10

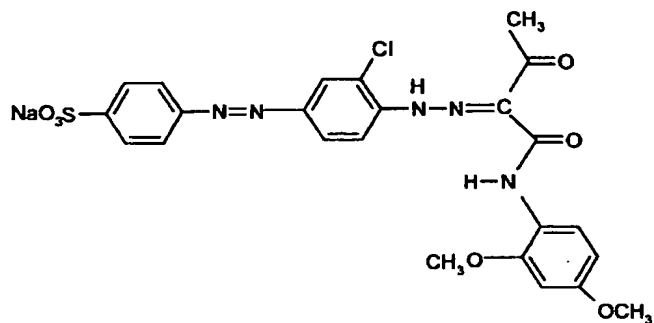
20

【化 3】



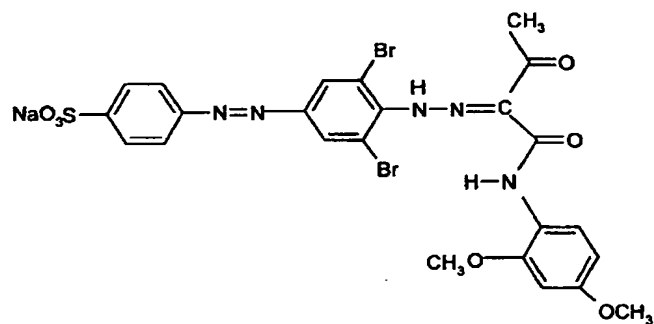
式(3)

10



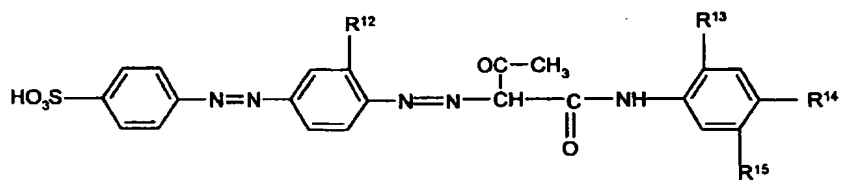
式(4)

20



式(5)

30



式(6)

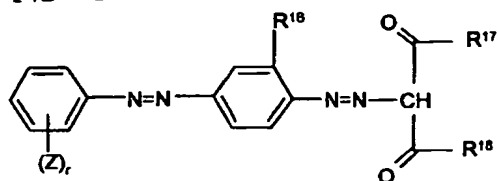
40

のものではないことを条件とする；]
の化合物。

【請求項 11】

式(2)の化合物が、以下の式(7)：

【化 4】



式(7)

【式中：

10

r は、1 又は 2 であり；

それぞれの Z は、独立にスルホ又はカルボキシであり；

 R^{16} は、スルホ又はカルボキシであり； R^{17} は、OH 又は所望により置換された C_{1-4} アルキルであり； R^{18} は、OH 又は $NR^{19}R^{20}$ であり；

R^{19} は、H 又は所望により置換された C_{1-4} アルキルであり、そして R^{20} は H、所望により置換された C_{1-18} アルキル又は所望により置換されたアリールであるか、或いは R^{19} 及び R^{20} は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表し；

但し、 R^{16} がスルホであり、 R^{17} がメチルであり、そして R^{19} が H である場合、 R^{20} は、メトキシ置換基を持つフェニルではなく、又は連結している第二アミノに対してオルト位にクロロ置換基を持つフェニルでもないことを条件とする；

20

のものである、請求項 10 に記載の化合物。

【請求項 12】

容器及び組成物を含んでなり、ここにおいて前記組成物は前記カートリッジ内にあり、そして前記組成物は、請求項 6 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の通りであるインクジェット印刷機用カートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、これらの化合物を含有する組成物、インク、印刷法、印刷された基質及びインクジェット印刷機用カートリッジに関する。

30

インクジェット印刷 (IJP) は、インクの液滴が微細なノズルを通してノズルを基質に接触させることなく基質上に射出される、非衝撃的印刷技術である。

【0002】

IJP において使用される染料及びインクに対しては、多くの過酷な性能要求が存在する。例えばこれらは、好ましくは良好な耐水、耐光及び耐オゾン堅牢性並びに高い光学密度を有する、鮮明な、にじみのないイメージを与える。インクは、しばしば基質に適用された場合、不鮮明さを避けるために迅速に乾燥することが要求されるが、しかしこれらは、インクジェットノズルの先端に印刷機の作業を停止させるものであるために、硬皮を形成してはならない。インクは更に長期間の保存に対して、分解又は微細なノズルを閉塞させることができる沈殿物の形成を伴わずに、安定でなければならない。

40

【0003】

写真のように写実的な品質の印刷に対する特別の問題は、耐光堅牢性のものである。印刷物は、しばしば屋光に長時間さらされ、そして可能な限り良好な耐光堅牢性を有するイメージに対する必要性が存在する。然しながら、同時にインクジェットによる写真的に写実的な印刷物は、ハロゲン化銀による写真と競合しなければならない、そして従って IJP のインクに使用される染料は不適當に高価であることはできない。高い耐光堅牢性は、屋外の広告板に使用される印刷物においても重要である。大気中のオゾンと反応する印刷物の着色料は、不良な耐光堅牢性において主要な役割を演じることができる。

【0004】

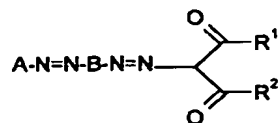
50

本発明は、耐オゾン堅牢性及び耐光堅牢性のイメージを提供するインクジェット印刷用インクにおける使用に適した着色料及びインクジェット印刷法に関する。

本発明によれば、媒体及び以下の式(1)：

【0005】

【化1】



式(1)

10

【0006】

〔式中：

Aは、所望により置換されたアリールであり；

Bは、所望により置換されたアリーレンであり；そして

R¹及びR²は、それぞれ独立にNR³R⁴、ヒドロキシ、アルコキシ又はヒドロカルビルであり；

R³及びR⁴は、それぞれ独立にH、アルコキシ又はC₁₋₃₀ヒドロカルビルであるか、或いはR³及びR⁴は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表す；]

20

の化合物を含んでなる組成物を、インクジェット印刷機によってその上に適用することを含んでなる、基質の着色のための方法を提供する。

【0007】

インクジェット印刷機は、好ましくは組成物を、小さいオリフィスを通して基質上に射出される液滴の形態で基質に適用する。好ましいインクジェット印刷機は、圧電式インクジェット印刷機及び熱式インクジェット印刷機である。熱式インクジェット印刷機において、熱のプログラムされたパルスが、オリフィスに隣接した抵抗器によって容器中の組成物に適用され、これによって組成物が、基質及びオリフィスの相対的な動きの中で、小さい液滴の形態で紙に向かって射出されることを起こす。圧電式インクジェット印刷機においては、小さい結晶の振動がオリフィスからの組成物の射出を起こす。別の方法として、例えば国際特許出願公開W000/48938及びW000/55089に記載されているような、インクは、可動式のパドル又はプランジャーに接続された電気機械式作動子によって射出することができる。

30

【0008】

基質は、好ましくは紙、プラスチック、織物、金属又はガラス、更に好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド又は織物生地、特に紙である。

好ましい紙は、普通紙、被覆紙、又は酸性、アルカリ性若しくは中性の特質を有する処理紙である。

【0009】

好ましくはAは、所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたナフチルである。

40

好ましくはBは、所望により置換されたフェニレン又は所望により置換されたナフチレンである。更に好ましくはAは、所望により置換されたフェニルであり、そしてBは、所望により置換されたフェニレンである。

【0010】

A又はBに独立に存在することができる好ましい所望による置換基は、所望により置換されたアルキル（好ましくはC₁₋₄-アルキル）、所望により置換されたアルコキシ（好ましくはC₁₋₄-アルコキシ）、所望により置換されたアリール（好ましくはフェニル）、所望により置換されたアリーロキシ（好ましくはフェノキシ）、ポリアルキレンオキシド（好ましくはポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド）、カルボキシ、ホス

50

ファト、スルホ、ニトロ、シアノ、ハロ、ウレイド、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、ヒドロキシ、エステル、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{COR}^5$ 、 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{NHCOR}^5$ 、カルボキシエステル、スルホン、及び $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ であり、ここにおいて R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にH又は所望により置換されたアルキル（特に C_{1-4} -アルキル）であるか、或いは $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 及び $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ の場合、 R^5 及び R^6 は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表す。更に好ましくは、A又はBに独立に存在することができる所望による置換基は、それぞれ独立にメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、カルボキシ、ホスファト、スルホ、ニトロ、フェノキシ、シアノ、カルボキシエステル、スルホン、スルホンアミド、ウレイド、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 及び $-\text{NHCOR}^5$ 基から選択され、ここにおいて R^5 及び R^6 は、本明細書中で先に定義した通りである。

10

【0011】

Aが所望により置換されたナフチルであるか、又はBが所望により置換されたナフチレンである場合、好ましくはA及び／又はBは、ヒドロキシ、アミノ、スルホ及びカルボキシから選択される一つ又はそれより多い（好ましくは1ないし4個）の置換基を保持する。

【0012】

Aが所望により置換されたフェニルであるか、又はBが所望により置換されたフェニレンである場合、好ましくはA及び／又はBは、ヒドロキシ、ホスファト、アミノ、スルホ及びカルボキシから選択される少なくとも一つの置換基を保持する。更に好ましくはAが所望により置換されたフェニルであるか、又はBが所望により置換されたフェニレンである場合、A及びBは、それぞれ独立に少なくとも一つのカルボキシ又はスルホ置換基を保持する。

20

【0013】

ヒドロカルビル基は、直鎖、分枝鎖及び環式のアルキル、アルケニル及びアルキニル基を含み、これらのそれぞれは、一つ又はそれより多い二価のラジカル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたヘテロアリール基及びこれらのいずれもの組み合わせ（アラルキル及びアルカリールのような）によって所望により置換及び／又は中断されている。

【0014】

好ましくは R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に： NR^3R^4 （本明細書中で先に定義した通り）、ヒドロキシ、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアリール又は所望により置換されたヘテロアリールである。 R^1 及び R^2 が NR^3R^4 である場合、 R^3 及び R^4 がそれぞれ独立にH、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアリール又は所望により置換されたヘテロアリールであるか、或いは R^3 及び R^4 がこれらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表すことが好ましい。

30

【0015】

更に好ましくは R^1 及び R^2 の両方が $-\text{OH}$ であるか、或いは R^1 及び R^2 の一方が所望により置換されたアルキル（好ましくは C_{1-18} アルキル、更に好ましくは C_{1-4} -アルキル）であり、そして他方が NR^3R^4 であり、ここにおいて R^3 及び R^4 は、それぞれ独立にH、一つ又はそれより多い二価のラジカルによって所望により中断された所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアリール又は所望により置換されたヘテロアリールであるか、或いは R^3 及び R^4 はこれらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表す。

40

【0016】

R^1 及び R^2 の一方が所望により置換された C_{1-18} アルキル（更に好ましくは C_{1-4} アルキル）であり、そして他方が NR^3R^4 であることが特に好ましく、ここにおいて R^3 及び R^4 の一方がH又は C_{1-4} -アルキルであり、そして他方がH、所望により置換されたフェニル、所望により置換されたピリジル又は所望により置換されたアニリノである。

【0017】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の所望による置換基は、好ましくは先に列挙したA及びBに対する

50

好ましい所望による置換基から独立に選択される。

式(1)の好ましい化合物は、1、2又は3個の水分散性置換基を有する。好ましい水分散性置換基は、ポリアルキレンオキシド、スルホ、ホスファト及びカルボキシ、更に好ましくはスルホ及びカルボキシから選択される。

【0018】

好ましいポリアルキレンオキシド基は、ポリ(C₂₋₃-アルキレンオキシド)基、更に好ましくはポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールであり、好ましくは1ないし20個のグリコール単位を有し、そしてヒドロキシ又はC₁₋₄-アルコキシ基で停止されている。

【0019】

好ましくは式(1)の化合物は、水溶性である。

好ましくは式(1)の化合物は、繊維と反応性の基を含有しない。

式(1)の化合物が、更に二つのみのアゾ基を含有することも好ましい。

【0020】

上記の選択の観点から、好ましい方法において、式(1)の化合物は、本明細書中で以下に記載される通りの式(2)、更に好ましくは本明細書中で以下に記載される通りの式(7)のものである。

【0021】

化合物中のいずれもの酸性又は塩基性の基は、好ましくは塩の形態である。従って、本明細書中に示した式は、遊離酸及び塩の形態の化合物を含む。

好ましい塩は、アルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウム及びカリウム、アンモニウム及び置換されたアンモニウム塩((CH₃)₄N⁺のような第四アミンを含む)並びにこれらの混合物である。特に好ましいものは、ナトリウム、リチウム、アンモニア及び揮発性アミンとの塩、更に特にナトリウム塩である。化合物は、既知の技術を使用して塩に転換することができる。

【0022】

式(1)、(2)及び(7)の化合物は、本明細書中に示したものの以外の異なる互変異性体の形態で存在することができる。これらの互変異性体は、本発明の範囲内に含まれる。

【0023】

好ましくは組成物は：

(a) 0.01ないし30部の本明細書中で先に定義した通りの式(1)の、好ましくは本明細書中で先に定義した通りの式(2)の、更に好ましくは本明細書中で先に定義した通りの式(7)の化合物；及び

(b) 70ないし99.99部の媒体；

を含んでなり、ここにおいて全ての部は重量であり、そして部の数字の(a)+(b)=100である。

【0024】

好ましくは媒体は、液体媒体である。

成分(a)の部の数字は、好ましくは0.1ないし20、更に好ましくは0.5ないし15、特に1ないし5部である。成分(b)の部の数字は、好ましくは99.9ないし80、更に好ましくは99.5ないし85、特に99ないし95部である。

【0025】

組成物は、もちろん(a)及び(b)に加えて、更なる成分を含有することができる。

好ましくは成分(a)は、成分(b)中に完全に溶解する。好ましくは成分(a)は、20℃で少なくとも10%の成分(b)中の溶解度を有する。これは、液体濃縮物の調製を可能にし、これは、更に希釈されたインクの調製に使用することができ、そして更に保存中に液体媒体の蒸発が起こった場合、成分(a)が沈殿する機会を減少する。

【0026】

好ましい媒体は、水、水及び有機溶媒の混合物並びに水を含まない有機溶媒を含む。

液体媒体が水及び有機溶媒の混合物を含んでなる場合、水と有機溶媒との重量比は、好ま

10

20

30

40

50

しくは99:1ないし1:99、更に好ましくは99:1ないし50:50そして特に95:5ないし80:20である。

【0027】

水及び有機溶媒の混合物中に存在する有機溶媒が、水混和性有機溶媒又はこのような溶媒の混合物であることが好ましい。好ましい水混和性有機溶媒は、 C_{1-6} -アルカノール、好ましくはメタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、 n -ペンタノール、シクロペンタノール及びシクロヘキサノール；直鎖アミド、好ましくはジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミド；ケトン及びケトンアルコール、好ましくはアセトン、メチルエーテルケトン、シクロヘキサノン及びジアセトンアルコール；水混和性エーテル、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール、好ましくは2ないし12個の炭素原子を有するジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール及びチオジグリコール並びにオリゴ及びポリアルキレングリコール、好ましくはペンタン-1, 5-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；トリオール、好ましくはグリセリン及び1, 2, 6-ヘキサントリオール；ジオールのモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル、好ましくは2ないし12個の炭素原子を有するジオールのモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル、特に2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)-エトキシ]エタノール及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環式アミド、好ましくは2-ピロリドン、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -エチル-2-ピロリドン、カプロラクタム及び1, 3-ジメチルイミダゾリドン；環式エステル、好ましくはカプロラクタン；スルホキシド、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランを含む。好ましくは液体媒体は、水及び2種類又はそれより多い、特に2ないし8種類の水溶性有機溶媒を含んでなる。

【0028】

特に好ましい水溶性有機溶媒は、環式アミド、特に2-ピロリドン、 N -メチル-ピロリドン及び N -エチル-ピロリドン；ジオール、特にペンタン-1, 5-ジオール、エチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコール；並びにジオールのモノ- C_{1-4} -アルキル及び C_{1-4} -アルキルエーテル、更に好ましくは2ないし12個の炭素原子を有するジオールのモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル、特に2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエタノールである。

【0029】

通常必要ではないが、更なる着色料を組成物媒体に加えて、組成物の色調及び性能特性を改質することができる。このような着色料の例は、C. I. Direct Yellow 86、132、142及び173；C. I. Direct Blue 199、及び307；C. I. Food Black 2；C. I. Direct Black 168及び195；C. I. Acid Yellow 23；並びに Seiko Epson Corporation、Hewlett Packard Company、Canon Inc. 及び Lexmark International によって販売されているインクジェット印刷機で使用されている染料のいずれをも含む。このような更なる着色料の添加は、全体の溶解度を増加することができ、得られた組成物のコゲーション（ノズルの閉塞）をより少なくする。

【0030】

水及び一つ又はそれより多い有機溶媒の混合物を含んでなる更なる適した液体媒体の例は、米国特許第4, 963, 189号、米国特許第4, 703, 113号、米国特許第4, 626, 284号及び欧州特許出願公開EP 4, 251, 50Aに記載されている。

【0031】

液体媒体が水を含まない有機溶媒（即ち1重量%より少ない水）を含んでなる場合、溶媒は、好ましくは30°ないし200℃、更に好ましくは40°ないし150℃、特に50

ないし 125℃の沸点を有する。有機溶媒は、水非混和性、水混和性又はこのような溶媒の混合物であることができる。好ましい水混和性有機溶媒は、本明細書中で先に記載した水混和性有機溶媒及びそれらの混合物のいずれでもある。好ましい水非混和性溶媒は、例えば脂肪族炭化水素；エステル、好ましくは酢酸エチル；塩素化炭化水素、好ましくは CH_2Cl_2 ；及びエーテル、好ましくはジエチルエーテル；並びにこれらの混合物を含む。

【0032】

液体媒体が水非混和性有機溶媒を含んでなる場合、好ましくは極性溶媒が、これが液体媒体中の染料の溶解度を向上させるために含まれる。極性溶媒の例は C_{1-4} -アルコールを含む。上記の選択の観点から、液体媒体が水を含まない有機溶媒である場合、これが、ケトン（特にメチルエチルケトン）及び／又はアルコール（特に C_{1-4} -アルカノール、更に特にエタノール又はプロパノール）を含んでなることが特に好ましい。

10

【0033】

水を含まない有機溶媒は、単一の有機溶媒又は二つ若しくはそれより多い有機溶媒の混合物であることができる。媒体が水を含まない有機溶媒である場合、これが2ないし5種類の異なった有機溶媒の混合物であることが好ましい。これは、媒体を組成物の乾燥特性及び保存安定性に対する良好な制御を与えるように選択することを可能にする。

【0034】

水を含まない有機溶媒を含んでなる液体媒体は、迅速な乾燥時間が必要とされる場合、そして特に疎水性の、そして非吸収性の基質、例えばプラスチック、金属及びガラスに印刷する場合に特に有用である。

20

【0035】

好ましくは組成物は、10 μm より小さい、更に好ましくは3 μm より小さい、特に2 μm より小さい、更に特に1 μm より小さい平均細孔サイズを有するフィルターを通して濾過されている。この濾過は、さもないれば多くのインクジェット印刷機において見出される微細なノズルを閉塞することができる粒子状物質を除去する。

【0036】

組成物は、好ましくは1000より少ない、更に好ましくは100より少ない、特に20より少ない、更に特に10重量パーセントより少ない二価及び三価の金属イオンの合計濃度を、組成物の全重量に対して有する。純粋なこの種類の組成物は、高純度の成分を使用して及び／又は組成物が調製された後に精製することによって調製することができる。適した精製技術、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組み合わせは公知である。

30

【0037】

液体媒体は、もちろん更にインクジェット印刷用インクにおいて慣用的に使用される更なる添加剤、例えば粘度及び表面張力改良剤、腐食防止剤、殺生物剤、コゲーション減少添加剤及びイオン性又は非イオン性であることができる界面活性剤を含有することができる。

【0038】

本発明の第2の側面は、本発明の第1の側面による方法によって印刷された基質、特に紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド、織物生地、プラスチック、ガラス及び金属を提供する。好ましくは基質は紙である。

40

【0039】

好ましい紙は、普通紙、被覆紙又は酸性、アルカリ性若しくは中性の特質を有することができる処理紙である。

本発明の第3の側面によれば、本明細書中で先に定義した通りの式(1)の化合物、並びに水及び有機溶媒の混合物又は水を含まない有機溶媒を含んでなる媒体を含んでなる組成物が提供される。

【0040】

好ましくは式(1)の化合物は、本明細書中で以下に定義する通りの式(2)のものであり、更に好ましくは式(1)の化合物は、本明細書中で以下に定義する通りの式(7)の

50

ものである。

【0041】

水及び有機溶媒の好ましい混合物並びに水を含まない有機溶媒、そして化合物及び媒体の好ましい量は、本発明の第1の側面において先に記載した通りである。

本発明の第3の側面による組成物は、好ましくは高純度の成分を使用して及び／又は組成物を調製後に精製することによって調製される。適した精製技術（これらが本発明による組成物に組み込まれる前又は後のいずれかの）、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組み合わせは公知である。この精製は、その合成から得られる実質的に全ての無機塩及び副産物を除去することとなる。このような精製は、インクジェット印刷機における使用に適した低粘度水性溶液の調製を補助する。

10

【0042】

好ましくは組成物は、本発明の第1の側面において先に記載した通りのフィルターを通して濾過され、そして本発明の第1の側面において更に記載されている通りの低い二価及び三価の金属イオン濃度を有する。

【0043】

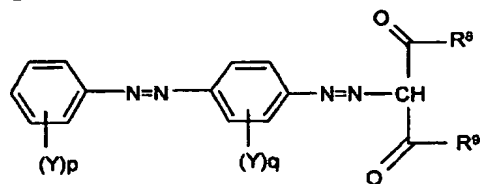
好ましくは組成物は、インクジェット印刷用インク又は液体染料濃縮物である。濃縮物は、着色料の運搬の手段として有用であり、そして従って染料の乾燥及び過剰の液体の運搬に関連する費用を最小化する。

本発明の第4の側面は、以下の式(2)：

【0044】

20

【化2】



式(2)

【0045】

30

[式中：

p は、0 ないし 5 であり；

q は、0 ないし 4 であり；

それぞれの Y は、H、カルボキシ、ホスファート、スルホ、ニトロ、シアノ、ハロ、ウレイド、 SO_2F 、ヒドロキシ、エステル； $-\text{NR}^5\text{R}^6-\text{COR}^5$ 、 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{NHCO}\text{R}^5$ 、カルボキシエステル、スルホン、及び $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ からなる群から独立に選択され、ここにおいて R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に H 又は所望により置換されたアルキル（特に C_{1-4} -アルキル）であり；

R^8 は、OH、所望により置換された C_{1-18} アルキル、アルコキシ、所望により置換されたアリール、所望により置換されたヘテロアリールであり；

40

R^9 は、OH 又は $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ であり；

R^{10} は、H 又は所望により置換された C_{1-18} アルキルであり；そして

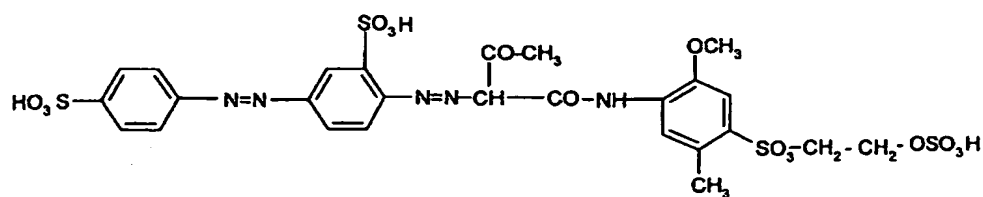
R^{11} は、H、所望により置換された C_{1-18} アルキル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたヘテロアリールであるか、或いは R^{10} 及び R^{11} は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表す；]

の化合物を提供するが；

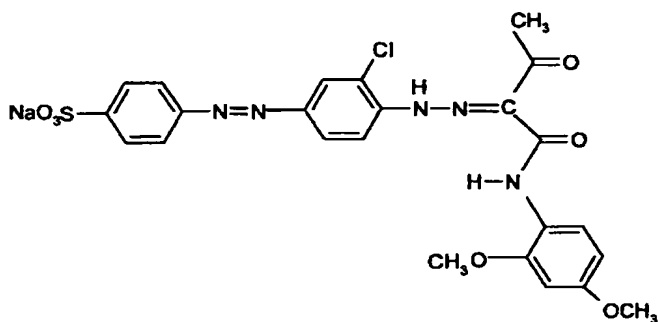
但し、式(2)の化合物は、以下の式：(3)、(4)、(5)又は(6)：

【0046】

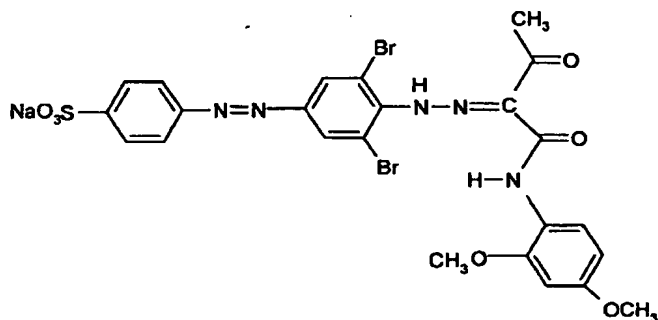
【化3】



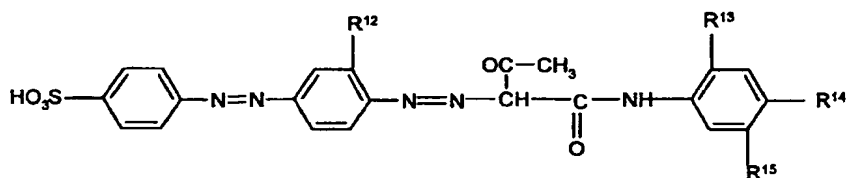
式(3)



式(4)



式(5)



式(6)

【0047】

のもの或いはその塩ではないことを条件とし、式中、R¹²はH又はスルホであり；R¹³はCl又はメトキシであり；そしてR¹⁴及びR¹⁵は独立にH又はメトキシである。

式(2)において；pが1であり、qが0であり、Yがアゾ連結基に対してパラ位のスルホ基であり、R⁸がメチルであり、そしてR¹⁰がHである場合、R¹¹は、連結する第二アミノに対してオルト位にメトキシ又はクロロ置換基を持つフェニルではないことが好ましい。

【0048】

好ましくはpは1又は2であり、更に好ましくはpは1である。

10

20

30

40

50

好ましくは q は 1 又は 2 であり、更に好ましくは q は 1 である。

それぞれの Y が、独立に H、スルホ、カルボキシ、ホスファト又はクロロであることが好ましい。更に好ましくはそれぞれの Y は、独立に H、スルホ又はカルボキシである。 Y が、アルキルジオンに連結しているアゾ基に対してオルト位であることが特に好ましい。

【0049】

好ましくは R^8 は、OH 又は所望により置換された C_{1-4} アルキルであり、更に好ましくは R^8 は、OH 又はメチルである。

好ましくは R^{10} は、H 又は所望により置換された C_{1-4} アルキルであり、更に好ましくは R^9 は、H 又はメチルである。

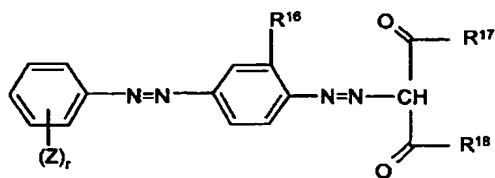
【0050】

好ましくは R^{11} は、H、所望により置換された C_{1-4} アルキル、所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたピリジルである。

上記の選択の観点から、式 (2) の好ましい化合物は、以下の式 (7)：

【0051】

【化 4】



式(7)

【0052】

〔式中：

r は、1 又は 2 であり；

それぞれの Z は、独立にスルホ又はカルボキシであり；

R^{16} は、スルホ又はカルボキシであり；

R^{17} は、OH 又は所望により置換された C_{1-4} アルキルであり；

R^{18} は、OH 又は $NR^{19}R^{20}$ であり；

R^{19} は、H 又は所望により置換された C_{1-4} アルキルであり、そして R^{20} は H、所望により置換された C_{1-18} アルキル又は所望により置換されたアリールであるか、或いは R^{19} 及び R^{20} は、これらが結合している窒素原子といっしょに脂肪族又は芳香族環系を表す；] のものであるが；

但し、 R^{16} がスルホであり、 R^{17} がメチルであり、そして R^{19} が H である場合、 R^{20} は、メトキシ置換基を持つフェニルではなく、又は連結している第二アミノに対してオルト位にクロロ置換基を持つフェニルでもないことを条件とする。

【0053】

好ましくは r が 1 である場合、 Z はアゾ連結橋に対してパラ位のスルホ基であり、そして r が 2 である場合、 Z はアゾ連結橋に対してメタ位の二つのカルボキシ基である。

好ましくは R^{17} はメチルである。

【0054】

好ましくは R^{19} は H 又はメチルであり、更に好ましくは H である。

好ましくは R^{20} は、H、所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたピリジルである。

【0055】

本発明の第 5 の側面は、容器及び組成物を含んでなるインクジェット印刷機のカートリッジを提供し、ここにおいて組成物は容器内にあり、そして組成物は本発明の第 1 及び第 3 の側面において記載した通りである。

【0056】

10

20

30

40

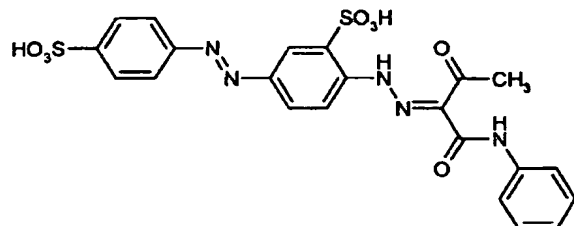
50

本発明は、以下の実施例によって更に例示され、これらにおいて全ての部及びパーセントは、他に記述しない限り重量による。

実施例 1

【0057】

【化5】



10

【0058】

の調製：

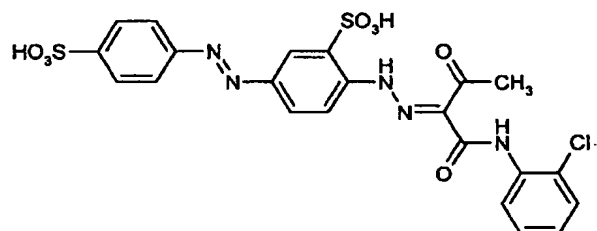
C. I. Acid Yellow 9 (5.9 g) を、水 (150 ml) 中に pH 5.6 で溶解した。亜硝酸ナトリウム (1.14 g) を加え、そして得られた溶液を、氷 (20 g) 及び濃塩酸 (7.5 ml) を含有するビーカーに加えた。混合物を温度を概略 5℃ に維持しながら 40 分間攪拌した。次いでスルファミン酸 (0.5 g) を加え、そして得られた溶液を、変性アルコール (100 ml) 及び氷 (30 g) 中に溶解されたアセトアセトアニリド (2.65 g) の攪拌された溶液を含有するビーカーに注いだ。酢酸ナトリウムを加えて、pH を 5-6 に調節した。次いで水 (200 ml) を加えた。2 時間の攪拌後、反応は完結した。塩化ナトリウムを加えて、表題生成物を沈殿させた。この沈殿物を濾過によって収集し、水及びアセトンで洗浄し、そして乾燥して、黄色の固体を得て、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$ 及び $\epsilon_{\text{max}} = 51,600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

20

実施例 2

【0059】

【化6】



30

【0060】

の調製：

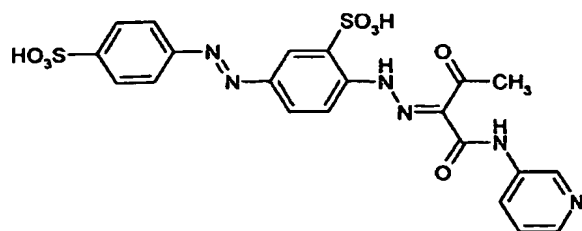
実施例 2 を、2'-クロロアセトアセトアニリドを、アセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$ を有していた。 $\epsilon_{\text{max}} = 48,700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

40

実施例 3

【0061】

【化7】



【0062】

の調製：

工程 1

10

1-(3-アミノピリジル)-1,3-ブタンジオンの調製：

ジケテン (15 g) を、3-アミノピリジン (9.4 g) の攪拌された溶液に 0-5℃ で pH 7 で加えた。pH は、反応中に低下するままにされた。2 時間後、反応混合物を濃縮し、そして残留物をエタノールから再結晶させて、1-(3-アミノピリジル)-1,3-ブタンジオンを得た。

【0063】

工程 2

表題生成物の調製：

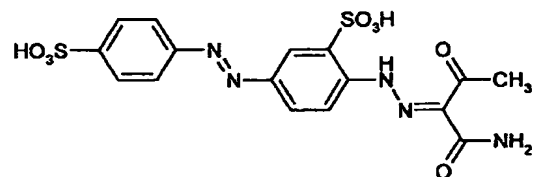
実施例 3 を、工程 1 で調製した 1-(3-アミノピリジル)-1,3-ブタンジオンを、アセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\max} = 404 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\max} = 52,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

20

実施例 4

【0064】

【化 8】



30

【0065】

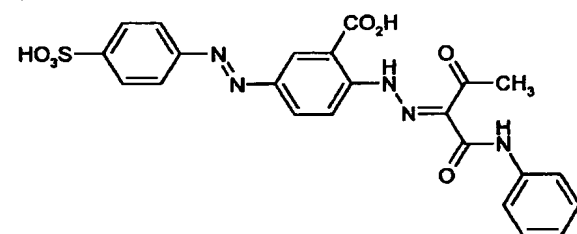
の調製：

実施例 4 を、アセトアセトアミドを、アセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\max} = 397 \text{ nm}$ を有していた。 $\epsilon_{\max} = 35,300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

実施例 5

【0066】

【化 9】



40

【0067】

の調製：

実施例 5 を、3-(フェニルアゾ-4'-スルホン酸)アントラニル酸を、C. I. Acid

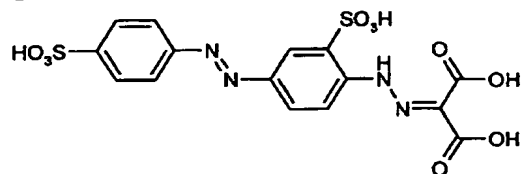
50

Yellow 9 の代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ を有していた。

実施例 6

【0068】

【化10】



10

【0069】

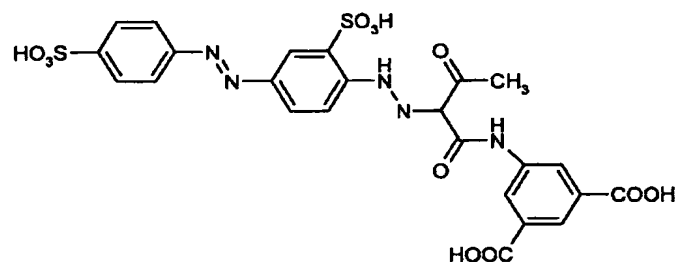
の調製：

実施例 6 を、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサソ-4, 6-ジオンを、アセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ nm}$ 及び $\epsilon_{\text{max}} = 32,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

実施例 7

【0070】

【化11】



20

【0071】

の調製：

30

工程 1

3', 5'-ジカルボキシアセトアセトアニリドの調製：

生成物を、5-アミノイソフタル酸を、3-アミノピリジンの代わりに使用した以外は、実施例 3 の工程 1 と同様の手順によって行った。

【0072】

工程 2

表題生成物の調製：

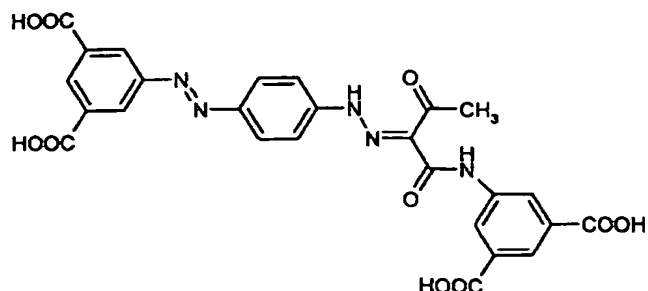
実施例 8 を、3', 5'-ジカルボキシアセトアセトアニリドを、アセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ 、 $\epsilon_{\text{max}} = 38,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

40

実施例 8

【0073】

【化12】



【0074】

10

の調製：

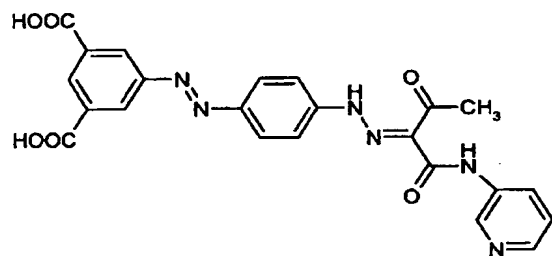
硫酸（20 g）を5℃で撹拌した。亜硝酸ナトリウム（0.8 g）、続いて86：14の酢酸：プロピオン酸（20 g）、及び4'-アミノ-3,5-ジカルボキシアゾベンゼン（4 g）を加えた。混合物を温度を概略5℃に維持しながら60分間撹拌した。溶液を3',5'-ジカルボキシアセトアセトアニリド（4 g）、スルファミン酸（0.5 g）及び氷（30 g）の撹拌された溶液を含有するビーカーに注いだ。酢酸ナトリウムを加えて、pHを5-6に調節した。4時間の撹拌後、反応は完結した。沈殿物を濾過によって収集し、水で洗浄し、そして乾燥して、黄色の固体を得て、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$ 及び $\epsilon_{\max} = 24,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

実施例 9

20

【0075】

【化13】



30

【0076】

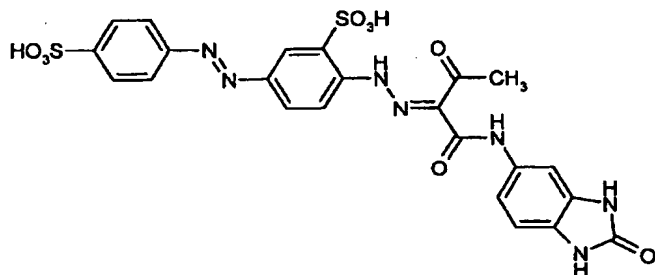
の調製：

実施例10を、実施例3の工程1において調製した1-(3-アミノピリジル)-1,3-ブタンジオンを、3',5'-ジカルボキシアセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例9と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$ 及び $\epsilon_{\max} = 34,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

実施例 10

【0077】

【化14】



40

【0078】

50

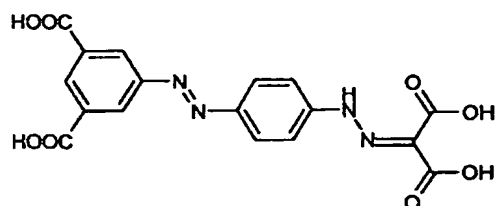
の調製：

実施例 7 を、3-オキソ-N-(2-オキソ-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾイミダゾール-5-イル)-ブチルアミドを、アセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 414 \text{ nm}$ 及び $\epsilon_{\text{max}} = 40,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

実施例 11

【0079】

【化15】



10

【0080】

の調製：

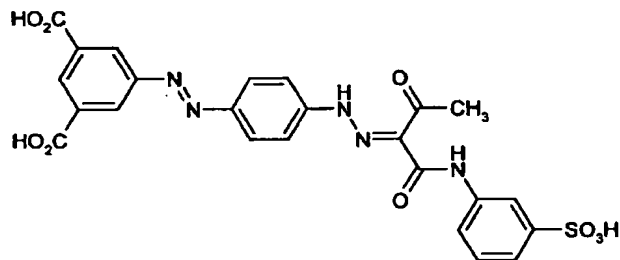
実施例 12 を、2,2-ジメチル-1,3-ジオキササン-4,6-ジオンを、3',5'-ジカルボキシアセトアセトアニリドの代わりに使用した以外は、実施例 9 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であり、これは、水に溶解した場合、 $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ 及び $\epsilon_{\text{max}} = 24,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を有していた。

20

実施例 12

【0081】

【化16】



30

【0082】

実施例 12 を、3'-スルホアセトアセトアニリドを、アセトアセトアニリドの代わりに使用し、そして 4'-アミノ-3,5-ジカルボキシアゾベンゼンを C. I. Acid Yellow 9 の代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様の手順によって行った。生成物は黄色の固体であった。

【0083】

実施例 13 ないし 16

インクの調製

実施例 1、4、6 及び 12 の化合物 (3 g) を、100 ml の、5:5:1 の重量比の 2-ピロリドン/チオジグリコール/Sulfolon 465 からなる液体媒体中に溶解した。インクの実施例において使用した化合物を表 1 に示す。

【0084】

【表1】

40

表 1

化合物	インク実施例
実施例 1	実施例 13
実施例 4	実施例 14
実施例 6	実施例 15
実施例 12	実施例 16

【0085】

実施例 17

インクジェット印刷

実施例 13 ないし 16 に記載されたインクを、Hewlett Packard Desk Jet 550C™を使用して各種の用紙上にインクジェット印刷した。それぞれの印刷物のCIE色彩座標(a、b、L、彩度及び色相)を、0°/45°の測定方向で、400-700nmのスペクトル範囲で20nmのスペクトル間隔で、Xrite 983 Spectrodensitometer™を使用して、2°(CIE 1931)の観察装置角度及びステータスTの濃度操作で光源Cを使用して測定した。10mm×10mmより大きいサイズの一様な色の区画を、対角線的に交差する二つより少なくない測定を得た。得られた印刷物の特性を表2に示す。

【0086】

【表2】

10

20

表 2

インク	用紙	深さ%	L	a	b	C	h
実施例 13	X Acid™	100%	84	11	78	79	82
実施例 13	X Acid™	50%	87	4	66	66	86
実施例 13	HP Printing™	100%	84	10	74	75	82
実施例 13	HP Printing™	50%	87	3	60	60	87
実施例 13	HR101™	100%	84	11	92	93	83
実施例 13	HR101™	50%	87	1	74	74	89
実施例 13	Epson PM™	100%	87	4	99	99	88
実施例 13	Epson PM™	50%	90	-4	79	79	93
実施例 13	HP Premium™	100%	84	12	100	101	83
実施例 13	HP Premium™	50%	87	3	78	78	88
実施例 13	Kodak Picture™	100%	83	13	97	98	82
実施例 13	Kodak Picture™	50%	87	3	78	78	88
実施例 14	X Acid™	100%	82	12	71	72	81
実施例 14	X Acid™	50%	86	4	62	62	87
実施例 14	HP Printing™	100%	82	11	69	70	81
実施例 14	HP Printing™	50%	85	3	58	58	87
実施例 14	HR101™	100%	86	1	67	67	89
実施例 14	HR101™	50%	92	-3	24	25	97
実施例 14	Epson PM™	100%	86	2	86	86	88
実施例 14	Epson PM™	50%	90	-5	66	66	94
実施例 14	HP Premium™	100%	82	11	89	90	83
実施例 14	HP Premium™	50%	87	2	71	71	88
実施例 14	Kodak Picture™	100%	82	11	87	87	83
実施例 14	Kodak Picture™	50%	87	3	71	71	88
実施例 15	X Acid™	100%	85	9	84	84	84
実施例 15	X Acid™	50%	88	1	72	72	89
実施例 15	HP Printing™	100%	84	8	83	83	85
実施例 15	HP Printing™	50%	87	1	69	69	89
実施例 15	HR101™	100%	85	8	99	99	85
実施例 15	HR101™	50%	87	0	81	81	90
実施例 15	Epson PM™	100%	88	-1	95	95	90
実施例 15	Epson PM™	50%	91	-7	73	73	95
実施例 15	HP Premium™	100%	86	6	100	100	87
実施例 15	HP Premium™	50%	89	-1	77	77	91

10

20

30

40

【 0 0 8 7 】

【 表 3 】

実施例 15	Kodak Picture™	100%	86	7	94	95	86
実施例 15	Kodak Picture™	50%	89	0	75	75	90
実施例 16	X Acid™	100%	83	11	75	76	82
実施例 16	X Acid™	50%	87	4	60	60	87
実施例 16	HP Printing™	100%	83	9	68	68	82
実施例 16	HP Printing™	50%	87	3	50	50	87
実施例 16	HR101™	100%	84	10	85	86	84
実施例 16	HR101™	50%	87	2	63	63	89
実施例 16	Epson PM™	100%	87	3	87	87	88
実施例 16	Epson PM™	50%	90	-3	61	61	93
実施例 16	HP Premium™	100%	85	8	77	78	84
実施例 16	HP Premium™	50%	88	2	56	56	88
実施例 16	Kodak Picture™	100%	84	11	83	84	83
実施例 16	Kodak Picture™	50%	88	3	63	63	87

10

【0088】

耐光堅牢性

耐光堅牢性を評価するために、印刷物を、Atlas Ci35 Weatherometer™中で100時間照射した。結果を表3に示し、ここで退色の程度は ΔE として表示され、ここでより低い数字はより高い耐光堅牢性を示す。 ΔE は、印刷物のCIE色彩座標L、a、bの全体的変化として定義され、そして等式 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$ によって表示される。

20

【0089】

【表4】

表 3

インク	用紙	ΔE
実施例 13	X Acid™	34
実施例 13	HP Printing™	34
実施例 13	HR101™	56
実施例 13	Epson PM™	42
実施例 13	HP Premium™	9
実施例 13	Kodak Picture™	62
実施例 13	X Acid™	18
実施例 14	HP Printing™	23
実施例 14	HR101™	43
実施例 14	Epson PM™	17
実施例 14	HP Premium™	5
実施例 14	Kodak Picture™	52
実施例 15	X Acid™	35
実施例 15	HP Printing™	46
実施例 15	HR101™	67
実施例 15	Epson PM™	26
実施例 15	HP Premium™	27
実施例 15	Kodak Picture™	54
実施例 16	X Acid™	35
実施例 16	HP Printing™	34
実施例 16	HR101™	49
実施例 16	Epson PM™	39
実施例 16	HP Premium™	34
実施例 16	Kodak Picture™	52

10

20

30

【0090】

耐オゾン堅牢性

実施例 13 ないし 16 を、Canon 4300™ IJ 印刷機を使用して示した基質に印刷した。次いで印刷した基質を、Hamptden Test Equipment から入手したオゾン試験装置を使用してオゾン安定性を評価した。試験は、2 時間半、40℃及び 55% 相対湿度で、400 パーツパー 100 ミリオンのオゾンの存在中で行われた。オゾンに対する印刷されたインクの堅牢性は、Xrite 983™ Spectrodensitometer を使用して、オゾンに対する暴露の前後の光学濃度の差によって判定した。従って、OD 損失%が低いほど、耐オゾン堅牢性は大きい。結果を以下の表 4 に示し、そしてこれらは、本発明の化合物に基づくインクが良好な耐オゾン堅牢性を示すことを明白に証明している。

40

【0091】

【表 5】

表 4

インク	用紙	OD損失%
実施例 13	HR101™	15%
実施例 13	Epson PM™	19%
実施例 13	HP Premium™	4%
実施例 13	Kodak Picture™	2%
実施例 14	HR101™	18%
実施例 14	Epson PM™	27%
実施例 14	HP Premium™	3%
実施例 14	Kodak Picture™	4%
実施例 15	HR101™	38
実施例 15	Epson PM™	52
実施例 15	HP Premium™	3
実施例 15	Kodak Picture™	3
実施例 16	HR101™	15
実施例 16	Epson PM™	13
実施例 16	HP Premium™	1
実施例 16	Kodak Picture™	3

【 0 0 9 2 】

インク及びインクジェット印刷

実施例 1 ないし 1 2 に記載された化合物は、適した液体媒体中に溶解し、そして溶液を 0 . 4 5 μ m のフィルターを通して濾過することによって、インクに処方することができる。例えば、適したインクは、9 6 . 5 部の：

5 部の 2 - ピロリドン

5 部のチオジグリコール

2 部の S u l f y n o l TM 4 6 5 (A i r P r o d u c t s I n c . から入手可能な非イオン性界面活性剤) ；

及び

8 8 部の水；

からなる液体媒体中の 3 . 5 部の化合物を含んでなる。

【 0 0 9 3 】

紙にインクジェット印刷された場合、インクは、高い耐水堅牢性、良好な耐光堅牢性、良好な対オゾン堅牢性及び高い光学濃度を持つ鮮やかな黄色の色調である印刷物を提供する。

【 0 0 9 4 】

更なるインク

表 I 及び I I に記載したインクを調製することができ、表中、第 1 列に記載された染料は、同一番号の上記の実施例において製造された化合物である。第 2 列以降に引用された数字は関連する成分の部の数字を指し、そして全ての部は重量である。インクは、熱式又は圧電式インクジェット印刷によって紙に適用することができる。

【 0 0 9 5 】

以下の略語が表 I 及び I I において使用される：

P G = プロピレングリコール

D E G = ジエチレングリコール

N M P = N - メチルピロリドン

DMK = ジメチルケトン
IPA = イソプロパノール
MEOH = メタノール
2P = 2-ピロリドン
MIBK = メチルイソブチルケトン
P12 = プロパン-1, 2-ジオール
BDL = ブタン-2, 3-ジオール
CET = 臭化セチルアンモニウム
PHO = Na_2HPO_4 及び
TBT = 第三ブタノール
TDG = チオジグリコール
【0096】
【表6】

表 I

実施例	染料含有率	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリン酸 Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	90		5	5		0.2					
3	10.0	85	3		3					5	1	
4	2.1	91		8								1
5	3.1	86	5					0.2	4			5
6	1.1	81			9		0.5				9	
7	2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
8	5	65		20					10			
9	2.4	75	5	4		5				6		5
10	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
11	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
12	5.1	96								4		
1	10.8	90	5						5			
2	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
3	1.8	80		5							15	
4	2.6	84			11						5	
1	3.3	80	2			10				2		6
1	12.0	90				7	0.3		3			
1	5.4	69	2	20	2	1					3	3
1	6.0	91			4						5	

【 0 0 9 7 】

【 表 7 】

10

20

30

40

表 II

実施例	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1	3.0	80	15			0.2					5	
2	9.0	90		5						1.2		5
3	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2				
4	2.5	90		6	4					0.12		
5	3.1	82	4	8		0.3						6
6	0.9	85		10					5	0.2		
7	8.0	90		5	5			0.3				
8	4.0	70		10	4				1		4	11
9	2.2	75	4	10	3				2		6	
10	10.0	91			6						3	
11	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
12	5.0	78	5	11							6	
2	5.4	86			7						7	
3	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
4	2.0	90		10								
1	2	88						10				
1	5	78			5			12			5	
1	8	70	2		8			15			5	
1	10	80						8			12	
	10	80		10								

10

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

PCT

(43) International Publication Date
19 September 2002 (19.09.2002)

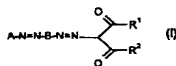
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/072708 A1

- (51) International Patent Classification: C09B 31/10, 31/11, C09D 11/02, D06P 500, B41M 5/00
- (21) International Application Number: PCT/GB02/01028
- (22) International Filing Date: 7 March 2002 (07.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Date: 0106345.2 14 March 2001 (14.03.2001) GB
- (71) Applicant for all designated States except (US): AVECTA LIMITED (GB/GB); Hexagon House, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).
- (72) Inventors; and
(73) Inventors/Applicants (for US only): GREGORY, Peter (GB/GB); Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB); POSTER, Clive, Edwin (GB/GB); Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB); MILLARD, Christine (GB/GB); Hexagon House, P.O. Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).
- (74) Agents: GILES, David, Eric et al.; Intellectual Property Group, Aucta Limited, P.O. Box 42, Hexagon House, Blackley, Manchester M9 8ZS (GB).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, GT, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CO, CM, GN, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/072708 A1

(54) Title: DISAZO DYES, INK-JET PRINTING INKS AND PROCESSES



ring system. Also claimed are compounds, compositions and ink-jet cartridges for use in an ink-jet printer and substrate printed with an ink-jet printer.

(57) Abstract: A process for coloration of a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer a composition comprising a medium and a compound of formula (I) wherein: A is optionally substituted aryl; b is optionally substituted aryl; and R¹ and R² are each independently NR³, hydroxy, alkoxy or hydrocarbyl; R³ and R⁴ are each independently H, alkoxy or C₁₋₂₀ hydrocarbyl or R³ and R⁴ together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

1

DISAZO DYES, INK-JET PRINTING INKS AND PROCESSES

This invention relates to compounds, to compositions containing these compounds, to inks, to printing processes, to printed substrates and to ink-jet printer cartridges.

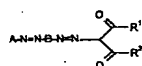
5 Ink-jet printing (IJP) is a non-impact printing technique in which droplets of ink are ejected through a fine nozzle onto a substrate without bringing the nozzle into contact with the substrate.

There are many demanding performance requirements for dyes and inks used in IJP. For example they desirably provide sharp, non-feathered images having good water, light and ozone fastness and high optical density. The inks are often required to dry quickly when applied to a substrate to prevent smudging, but they should not form a crust over the tip of an ink-jet nozzle because this will stop the printer from working. The inks should also be stable to storage over time without decomposing or forming a precipitate which could block the fine nozzle.

10 A particular problem for photorealistic quality printing is that of light-fastness. Prints are often exposed to daylight for long periods and there is a need for the image to have as good light-fastness as possible. However, at the same time ink-jet photorealistic quality prints have to compete with silver halide photography and so the dyes used in IJP inks cannot be unduly expensive. High light-fastness is also important for prints used on external billboards. The colorants in the print reacting with atmospheric ozone can play a major role in poor light-fastness.

This invention relates to colorants suitable for use in ink-jet printing inks and ink-jet printing processes providing ozone-fast and light-fast images.

25 According to the present invention there is provided a process for coloration of a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer a composition comprising a medium and a compound of Formula (1):



Formula (1)

30 wherein:

- A is optionally substituted aryl;
- B is optionally substituted arylene; and
- R¹ and R² are each independently NR³R⁴, hydroxy, alkoxy or hydrocarbyl;
- 35 R³ and R⁴ are each independently H, alkoxy or C₁₋₃₀ hydrocarbyl or R³ and R⁴ together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system.

WO 02/072708

PCT/GB92/01028

2

The ink-jet printer preferably applies the composition to the substrate in the form of droplets which are ejected through a small orifice onto the substrate. Preferred ink-jet printers are piezoelectric ink-jet printers and thermal ink-jet printers. In thermal ink-jet printers, programmed pulses of heat are applied to the composition in a reservoir by means of a resistor adjacent to the orifice, thereby causing the composition to be ejected in the form of small droplets directed towards the paper during relative movement between the substrate and the orifice. In piezoelectric ink-jet printers the oscillation of a small crystal causes ejection of the composition from the orifice. Alternately the ink can be ejected by an electromechanical actuator connected to a moveable paddle or plunger, for example as described in WO 00/48938 and WO 00/55089.

The substrate is preferably paper, plastic, a textile, metal or glass more preferably paper, an overhead projector slide or a textile material, especially paper.

Preferred papers are plain, coated or treated papers which may have an acid, alkaline or neutral character.

Preferably A is optionally substituted phenyl or optionally substituted naphthyl.

Preferably B is optionally substituted phenylene or optionally substituted naphthylene. More preferably A is optionally substituted phenyl and B is optionally substituted phenylene.

Preferred optional substituents which may independently be present on A or B are optionally substituted alkyl (preferably C₁₋₄-alkyl), optionally substituted alkoxy (preferably C₁₋₄-alkoxy), optionally substituted aryl (preferably phenyl), optionally substituted aryloxy (preferably phenoxy), polyalkylene oxide (preferably polyethylene oxide or polypropylene oxide), carboxy, phosphato, sulpho, nitro, cyano, halo, ureido, -SO₂F, hydroxy, ester, -NR^aR^b, -COR^a, -CONR^aR^b, -NHCOR^a, carboxyester, sulphone, and -SO₂NR^aR^b wherein R^a and R^b are each independently H or optionally substituted alkyl (especially C₁₋₄-alkyl) or, in the case of -CONR^aR^b and -SO₂NR^aR^b, R^a and R^b together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system. More preferably the optional substituents which may independently be present on A or B are each independently selected from methyl, ethyl, propyl, butyl, phenyl, methoxy, ethoxy, butoxy, carboxy, phosphato, sulpho, nitro, phenoxy, cyano, carboxyester, sulphone, sulphonamide, ureido, -SO₂NR^aR^b and -NHCOR^a groups wherein R^a and R^b are as hereinbefore defined.

When A is optionally substituted naphthyl or B is optionally substituted naphthylene then preferably A and/or B carry one or more (preferably 1 to 4) substituents selected from hydroxy, amino, sulpho and carboxy.

When A is optionally substituted phenyl or B is optionally substituted phenylene then preferably A and/or B carry at least one substituent selected from hydroxy, phosphato, amino, sulpho and carboxy. More preferably when A is optionally substituted

W/O 02/072708

PCT/GB02/01028

3

phenyl or B is optionally substituted phenylene then A and B each independently carry at least one carboxy or sulpho substituent.

Hydrocarbyl groups include linear, branched and cyclic alkyl, alkenyl and alkynyl groups, each of which is optionally substituted and/or interrupted by one or more bivalent radicals, optionally substituted aryl, optionally substituted heteroaryl groups and any combination thereof (such as aralkyl and alkaryl).

Preferably R^1 and R^2 are each independently, NR^3R^4 (as hereinbefore defined), hydroxy, optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl. When R^1 and R^2 are NR^3R^4 it is preferred that R^3 and R^4 are each independently H, optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl or R^3 and R^4 together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system.

More preferably both of R^1 and R^2 are -OH or one of R^1 and R^2 is optionally substituted alkyl (preferably C_{1-18} alkyl, more preferably C_{1-4} -alkyl) and the other is NR^3R^4 wherein R^3 and R^4 are each independently H, optionally substituted alkyl optionally interrupted by one or more bivalent radicals, optionally substituted aryl or optionally substituted heteroaryl or R^3 and R^4 together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system.

It is especially preferred that one of R^1 and R^2 is optionally substituted C_{1-18} alkyl (more preferably C_{1-4} alkyl) and the other is NR^3R^4 wherein one of R^3 and R^4 is H or C_{1-4} -alkyl and the other is H, optionally substituted phenyl, optionally substituted pyridyl or optionally substituted anilino.

Optional substituents on R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are preferably independently selected from those preferred optional substituents for A and B listed above.

Preferably compounds of Formula (1) have 1, 2 or 3 water-dispersing substituents. Preferred water-dispersing substituents are selected from polyalkylene oxides, sulpho, phosphato and carboxy, more preferably sulpho and carboxy.

Preferred polyalkylene oxide groups are poly(C_{2-3} -alkylene oxide) groups, more preferably polyethylene glycol and polypropylene glycol, preferably having from 1 to 20 glycol units and terminated with a hydroxy or C_{1-4} -alkoxy group.

Preferably the compounds of Formula (1) are water-soluble.

Preferably the compounds of Formula (1) do not contain groups reactive with textiles.

It is also preferred that compounds of Formula (1) contain only two azo groups.

In view of the foregoing preferences, in a preferred process the compound of Formula (1) is of Formula (2) as hereinafter described, more preferably of Formula (7) as hereinafter described.

Any acid or basic groups on the compound are preferably in the form of a salt.

Thus the Formulae shown herein include the compounds in free acid and in salt form.

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

4

Preferred salts are alkali metal salts, especially lithium, sodium and potassium, ammonium and substituted ammonium salts (including quaternary amines such as $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)$ and mixtures thereof. Especially preferred are salts with sodium, lithium, ammonia and volatile amines; more especially sodium salts. The compounds may be converted into a salt using known techniques.

The compounds of Formula (1), (2) and (7) may exist in tautomeric forms other than those shown in this specification. These tautomers are included within the scope of the present invention.

Preferably the composition comprises:

- 10 (a) from 0.01 to 30 parts of a compound of Formula (1) as hereinbefore defined, preferably of Formula (2) as hereinafter described, more preferably of Formula (7) as hereinafter described; and
(b) from 70 to 99.99 parts of a medium;

wherein all parts are by weight and the number of parts of (a)+(b)=100.

- 15 Preferably the medium is a liquid medium.

The number of parts of component (a) is preferably from 0.1 to 20, more preferably from 0.5 to 15, especially from 1 to 5 parts. The number of parts of component (b) is preferably from 99.9 to 80, more preferably from 99.5 to 85, especially from 99 to 95 parts.

The composition may of course contain further ingredients in addition to (a) and (b).

- 20 Preferably component (a) is completely dissolved in component (b). Preferably component (a) has a solubility in component (b) at 20°C of at least 10%. This allows the preparation of liquid concentrates which may be used to prepare more dilute inks and also reduces the chance of component (a) precipitating if evaporation of the liquid medium occurs during storage.

- 25 Preferred liquid media include water, a mixture of water and organic solvent and organic solvent free from water.

When the liquid medium comprises a mixture of water and organic solvent, the weight ratio of water to organic solvent is preferably from 99:1 to 1:99, more preferably from 99:1 to 50:50 and especially from 95:5 to 80:20.

- 30 It is preferred that the organic solvent present in the mixture of water and organic solvent is a water-miscible organic solvent or a mixture of such solvents. Preferred water-miscible organic solvents include C_{1-6} -alkanols, preferably methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-pentanol, cyclopentanol and cyclohexanol; linear amides, preferably dimethylformamide or dimethylacetamide; ketones and ketone-alcohols, preferably acetone, methyl ether ketone, cyclohexanone and diacetone alcohol; water-miscible ethers, preferably tetrahydrofuran and dioxane; diols, preferably diols having from 2 to 12 carbon atoms, for example ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentyleneglycol, hexyleneglycol and thiodiglycol and oligo- and poly-alkyleneglycols, preferably pentane-1,5-diol, diethylene glycol, triethylene glycol,
- 35

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

5

polyethylene glycol and polypropylene glycol; triols, preferably glycerol and 1,2,6-hexanetriol; mono-C₁₋₄-alkyl ethers of diols, preferably mono-C₁₋₄-alkyl ethers of diols having 2 to 12 carbon atoms, especially 2-methoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol, 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethanol, 2-[2-(2-ethoxyethoxy)-ethoxy]-ethanol and ethyleneglycol monoalkylether; cyclic amides, preferably 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-2-pyrrolidone, caprolactam and 1,3-dimethylimidazolidone; cyclic esters, preferably caprolactone; sulfoxides, preferably dimethyl sulfoxide and sulfolane. Preferably the liquid medium comprises water and 2 or more, especially from 2 to 8, water-soluble organic solvents.

Especially preferred water-soluble organic solvents are cyclic amides, especially 2-pyrrolidone, N-methyl-pyrrolidone and N-ethyl-pyrrolidone; diols, especially pentane-1,5-diol, ethyleneglycol, thiodiglycol, diethyleneglycol and triethyleneglycol; and mono-C₁₋₄-alkyl and C₁₋₄-alkyl ethers of diols, more preferably mono-C₁₋₄-alkyl ethers of diols having 2 to 12 carbon atoms, especially 2-methoxy-2-ethoxy-2-ethoxyethanol.

Although not usually necessary, further colorants may be added to the composition medium to modify the shade and performance properties of the composition. Examples of such colorants include C.I. Direct Yellow 86, 132, 142 and 173; C.I. Direct Blue 199, and 307; C.I. Food Black 2; C.I. Direct Black 168 and 195; C.I. Acid Yellow 23; and any of the dyes used in ink-jet printers sold by Seiko Epson Corporation, Hewlett Packard Company, Canon Inc. & Lexmark International. Addition of such further colorants can increase overall solubility leading to less clogging (nozzle blockage) for the resultant composition.

Examples of further suitable liquid media comprising a mixture of water and one or more organic solvents are described in US 4,963,189, US 4,703,113, US 4,628,284 and EP 4,251,50A.

When the liquid medium comprises organic solvent free from water, (i.e. less than 1% water by weight) the solvent preferably has a boiling point of from 30° to 200°C, more preferably of from 40° to 150°C, especially from 50 to 125°C. The organic solvent may be water-immiscible, water-miscible or a mixture of such solvents. Preferred water-miscible organic solvents are any of the hereinbefore described water-miscible organic solvents and mixtures thereof. Preferred water-immiscible solvents include, for example, aliphatic hydrocarbons; esters, preferably ethyl acetate; chlorinated hydrocarbons, preferably CH₂Cl₂; and ethers, preferably diethyl ether, and mixtures thereof.

When the liquid medium comprises water-immiscible organic solvent, preferably a polar solvent is included because this enhances solubility of the dye in the liquid medium. Examples of polar solvents include C₁₋₄-alcohols. In view of the foregoing preferences it is especially preferred that where the liquid medium is organic solvent free from water it comprises a ketone (especially methyl ethyl ketone) and/or an alcohol (especially a C₁₋₄-alkanol, more especially ethanol or propanol).

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

6

The organic solvent free from water may be a single organic solvent or a mixture of two or more organic solvents. It is preferred that when the medium is organic solvent free from water it is a mixture of 2 to 5 different organic solvents. This allows a medium to be selected which gives good control over the drying characteristics and storage stability of the composition.

Liquid media comprising organic solvent free from water are particularly useful where fast drying times are required and particularly when printing onto hydrophobic and non-absorbent substrates, for example plastics, metal and glass.

Preferably the composition has been filtered through a filter having a mean pore size below 10 μ m, more preferably below 3 μ m, especially below 2 μ m, more especially below 1 μ m. This filtration removes particulate matter which could otherwise block the fine nozzles found in many Ink-jet printers.

The composition preferably has a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 1000, more preferably below 100, especially below 20, more especially below 10 parts per million by weight relative to the total weight of the composition. Pure compositions of this type may be prepared by using high purity ingredients and/or by purifying the composition after it has been prepared. Suitable purification techniques are well known, e.g. ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and combinations thereof.

The liquid medium may also of course contain further additives which are conventionally used in Ink-jet printing inks, for example viscosity and surface tension modifiers, corrosion inhibitors, blockades, fogging reducing additives and surfactants which may be ionic or non-ionic.

A second aspect of the present invention provides a substrate, especially paper, an overhead projector slide, a textile material, a plastic, glass and metal, printed by a process according to a first aspect of the invention. Preferably the substrate is paper.

Preferred papers are plain, coated or treated papers which may have an acid, alkaline or neutral character.

According to a third aspect of the invention there is provided a composition comprising a compound of Formula (1), as hereinbefore defined, and a medium which comprises a mixture of water and organic solvent or organic solvent free from water.

Preferably the compound of Formula (1) is of Formula (2) as hereinafter defined more preferably the compound of Formula (1) is of Formula (7) as hereinafter defined.

Preferred mixtures of water and organic solvent and organic solvent free from water and preferred amounts of the compound and the medium are as described above in the first aspect of the invention.

Compositions according to the third aspect of the invention are preferably prepared using high purity ingredients and/or by purifying the composition after it has been prepared. Suitable purification techniques are well known, e.g. ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and combinations thereof (either before or after they are incorporated in a

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

7

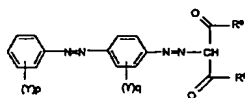
composition according to the present invention). This purification results in the removal of substantially all of the inorganic salts and by-products resulting from its synthesis. Such purification assists in the preparation of a low viscosity aqueous solution suitable for use in an ink jet printer.

- 5 Preferably the composition has been filtered through a filter as described in the first aspect of the invention and has a low concentration of divalent and trivalent metal ions also as described in the first aspect of the invention.

Preferably the composition is an ink-jet printing ink or a liquid dye concentrate. Concentrates are useful as a means for transporting colorant and so minimising costs associated with drying the dye and transporting excess liquid.

10

A fourth aspect of the present invention provides a compound of Formula (2):



Formula (2)

- 15 wherein:

p is 0 to 5;

q is 0 to 4;

each Y is independently selected from the group consisting of H, carboxy,

phosphato, sulpho, nitro, cyano, halo, ureido, SO₂F, hydroxy, ester, -NR⁸R⁸

20

-COR⁸, -CONR⁸R⁸, -NHCOR⁸, carboxyester, sulphone, and -SO₂NR⁸R⁸ wherein R⁸ and R⁸ are each independently H or optionally substituted alkyl (especially C₁₋₆ alkyl);

R⁹ is OH, optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl, alkoxy, optionally substituted aryl, optionally substituted heteroaryl;

25

R⁸ is OH or NR¹⁰R¹¹;

R¹⁰ is H or optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl; and

R¹¹ is H, optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl, optionally substituted aryl, optionally substituted heteroaryl or R¹⁰ and R¹¹ together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system;

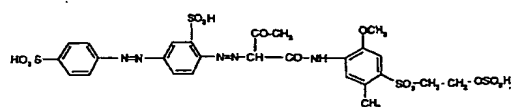
30

with the proviso that the compound of Formula (2) is not of Formula (3), (4), (5) or (6) or a salt thereof.

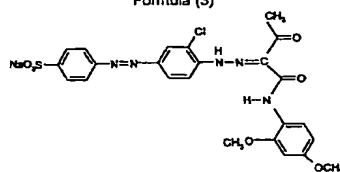
WO 02/072708

PCT/GB02/01028

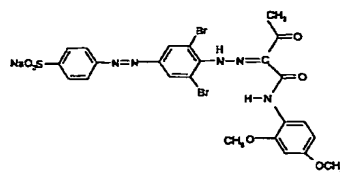
8



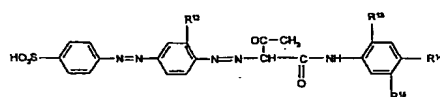
Formula (3)



Formula (4)



Formula (5)



Formula (6)

wherein R^{12} is H or sulfo; R^{13} is Cl or methoxy; and R^{14} and R^{15} independently are H or methoxy.

In Formula (2) it is preferred that; when p is 1, q is 0, Y is a sulfo group para to the azo linking group, R^6 is methyl and R^{10} is H then R^{11} is not phenyl with a methoxy or chloro substituent ortho to the linking secondary amino.

Preferably p is 1 or 2, more preferably p is 1.

Preferably q is 1 or 2, more preferably q is 1.

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

9

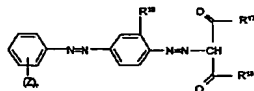
It is preferred that each Y independently is H, sulpho, carboxy, phosphato or chloro. More preferably each Y independently is H, sulpho or carboxy. It is especially preferred that Y is ortho to the azo group linking to the alkylidione.

Preferably R^8 is OH or optionally substituted C_{1-4} alkyl, more preferably R^8 is OH or methyl.

Preferably R^{10} is H or optionally substituted C_{1-4} alkyl, more preferably R^{10} is H or methyl.

Preferably R^{11} is H, optionally substituted C_{1-4} alkyl, optionally substituted phenyl or optionally substituted pyridyl.

In view of the foregoing preferences, a preferred compound of Formula (2) is of Formula (7):



Formula (7)

wherein:

r is 1 or 2;

each Z independently is sulpho or carboxy;

R^{18} is sulpho or carboxy;

R^{17} is OH or optionally substituted C_{1-4} alkyl;

R^{18} is OH or $NR^{19}R^{20}$;

R^{19} is H or optionally substituted C_{1-4} alkyl and R^{20} is H, optionally substituted C_{1-12} alkyl or optionally substituted aryl or R^{19} and R^{20} together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system;

with the proviso that when R^{18} is sulpho, R^{17} is methyl and R^{19} is H then R^{20} is not phenyl with a methoxy substituent nor phenyl with a chloro substituent ortho to the linking secondary amino.

Preferably when r is 1, Z is a sulpho group para to the azo linking bridge and when r is 2, Z is two carboxy groups meta to the azo linking bridge.

Preferably R^{17} is methyl.

Preferably R^{19} is H or methyl, more preferably H.

Preferably R^{20} is H, optionally substituted phenyl or optionally substituted pyridyl.

A fifth aspect of the present invention provides an ink jet printer cartridge comprising a chamber and a composition wherein the composition is in the chamber and the composition is as described in the first and third aspects of the present invention.

WO 02/072708

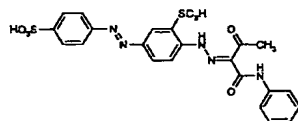
PCT/GB02/01028

10

The invention is further illustrated by the following Examples in which all parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Example 1

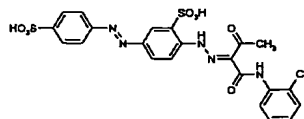
5 Preparation of:



10 C.I. Acid Yellow 9 (5.9g) was dissolved in water (150ml) at pH 5.6. Sodium nitrite (1.14g) was added and the resulting solution was added to a beaker containing ice (20g) and concentrated hydrochloric acid (7.5ml). The mixture was stirred for 40 minutes maintaining the temperature around 5°C. Sulphamic acid (0.6g) was then added and the resulting solution poured into a beaker containing a stirred solution of acetoacetanilide (2.65g) dissolved in methylated spirit (100ml) and ice (30g). Sodium acetate was added to adjust the pH to 5-6. Water (200ml) was then added. After stirring for 2 hours the reaction was complete. Sodium chloride was added to precipitate the title product. This precipitate was collected by filtration, washed with water and acetone and dried to give a yellow solid which when dissolved in water had a λ_{max} = 408nm and ϵ_{max} = 51,600dm³ mol⁻¹ cm⁻¹.

Example 2

20 Preparation of:



25 Example 2 was made by the same procedure as in Example 1 except that 2'-chloroacetoacetanilide was used in place of acetoacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had λ_{max} = 406nm. ϵ_{max} = 48,700dm³ mol⁻¹ cm⁻¹.

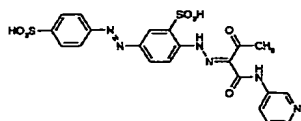
WO 02/072708

PCT/GB02/01028

11

Example 3

Preparation of:

**Step 1**

Preparation of 1-(3-aminopyridyl)-1,3-butadione:

Diketene (15g) was added to a stirred solution of 3-aminopyridine (9.4g) at 0-5°C pH 7. The pH was allowed to fall during the reaction. After 2 hours the reaction mixture was concentrated and the residue recrystallised from ethanol to give 1-(3-aminopyridyl)-1,3-butadione.

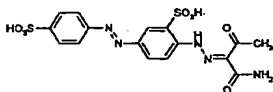
Step 2

Preparation of the title product:

Example 3 was made by the same procedure as in Example 1 except that 1-(3-aminopyridyl)-1,3-butadione prepared in step 1 was used in place of acetoacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}} = 404\text{nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 52,000\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Example 4

Preparation of:



Example 4 was made by the same procedure as in Example 1 except that acetoacetamide was used in place of acetoacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}} = 397\text{nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 35,300\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

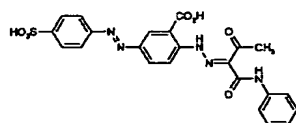
WO 02/072708

PCT/GB02/01028

12

Example 5

Preparation of:



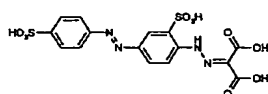
5

Example 5 was made by the same procedure as in Example 1 except that 3-(phenylazo-4'-sulfonic acid)anthranilic acid was used in place of C.I. Acid Yellow 9. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}} = 416\text{nm}$.

10

Example 6

Preparation of:



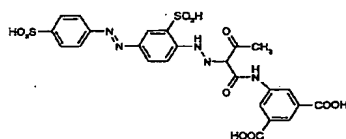
15

Example 6 was made by the same procedure as in Example 1 except that 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione was used in place of acetoacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}} = 402\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}} = 32,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

20

Example 7

Preparation of:



25

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

13

Step 1

Preparation of 3',5'-dicarboxyacetoacetanilide:

The product was made by the same procedure as Example 3 Step 1 but using 5-aminoisophthalic acid in place of 3-aminopyridine.

5

Step 2

Preparation of the title product:

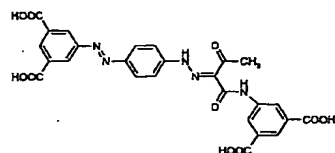
Example 8 was made by the same procedure as in Example 1 except that 3',5'-dicarboxyacetoacetanilide was used in place of acetoacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=410\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=38,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

10

Example 8

Preparation of:

15



Sulphuric acid (20g) was stirred at 5°C. Sodium nitrite (0.8g) was added followed by 88:14 acetic:propionic acid (20g), and 4'-amino-3,5-dicarboxyazobenzene (4g). The mixture was stirred for 60 minutes maintaining the temperature around 5°C. The solution was poured into a beaker containing a stirred solution of 3',5'-dicarboxyacetoacetanilide (4g), sulfamic acid (0.5g) and ice (30g). Sodium acetate was added to adjust the pH to 5-6. After stirring for 4 hours the reaction was complete. The precipitate was collected by filtration, washed with water and dried to give a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=410\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=24,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

20

25

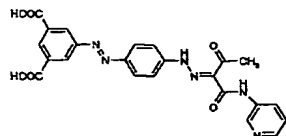
WO 02/072708

PCT/GB02/01028

14

Example 9

Preparation of:



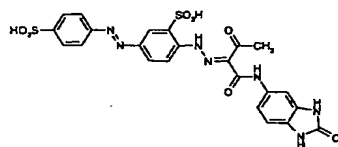
5

Example 10 was made by the same procedure as Example 9 except that 1-(3-aminopyridyl)-1,3-butanediol prepared in Example 3 Step 1 was used in place of 3',5'-dicarboxyacetacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=408\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=34,000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

10

Example 10

Preparation of:



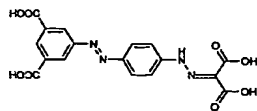
15

Example 7 was made by the same procedure as in Example 1 except that 3-oxo-N-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-5-yl)-butyramide was used in place of acetoacetanilide. The product was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=414\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=40,000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

Example 11

20

Preparation of:



Example 12 was made by the same procedure as in Example 9 except that 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione was used in place of 3',5'-dicarboxyacetacetanilide. The product

WO 02/072708

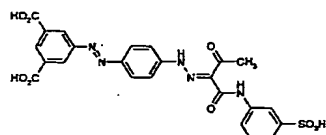
PCT/GB02/01028

15

was a yellow solid which when dissolved in water had a $\lambda_{\text{max}}=405\text{nm}$ and $\epsilon_{\text{max}}=24,000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Example 12

5 Preparation of:



Example 12 was made by the same procedure as Example 1 except that 3'-sulfamoylacetanilide was used in place of acetanilide and 4'-amino-3,5-dicarboxyazobenzene was used in place of C.I. Acid Yellow 9. The product was a yellow solid.

Examples 13 to 16Preparation of inks

15 The compounds of Examples 1, 4, 6 and 12 (3g) were dissolved in 100 ml of a liquid medium consisting of 2-pyrrolidone/thiodiglycol/Sufynol 465 in a weight ratio of 5:5:1. The compound used in the ink examples is shown in Table 1.

Table 1

20

Compound	Ink Example
Example 1	Example 13
Example 4	Example 14
Example 6	Example 15
Example 12	Example 16

Example 17Ink-jet Printing

25 The inks described in Examples 13 to 16 were ink-jet printed onto a variety of papers using a Hewlett Packard DeskJet 550C™. The CIE colour co-ordinates of each print (a, b, L, Chroma and hue) were measured using a Xrite 983 Spectrodensitometer™ with 0°/45° measuring geometry with a spectral range of 400-700nm at 20nm spectral intervals, using Illuminant C with a 2° (CIE 1931) observer angle and a density operation of status T. No less than 2 measurements were taken diagonally across a solid colour

block on the print with a size greater than 10mm x 10mm. The properties of the resultant prints are shown in Table 2.

Table 2

5

Ink	Paper	% Depth	L	a	b	C	h
Example 13	X Acid™	100%	84	11	78	79	82
Example 13	X Acid™	50%	87	4	66	66	86
Example 13	HP Printing™	100%	84	10	74	75	82
Example 13	HP Printing™	50%	87	3	60	60	87
Example 13	HR101™	100%	84	11	92	93	83
Example 13	HR101™	50%	87	1	74	74	89
Example 13	Epson PM™	100%	87	4	89	89	88
Example 13	Epson PM™	50%	90	-4	78	79	93
Example 13	HP Premium™	100%	84	12	100	101	83
Example 13	HP Premium™	50%	87	3	78	78	88
Example 13	Kodak Picture™	100%	83	13	97	98	82
Example 13	Kodak Picture™	50%	87	3	78	78	88
Example 14	X Acid™	100%	82	12	71	72	81
Example 14	X Acid™	50%	86	4	62	62	87
Example 14	HP Printing™	100%	82	11	69	70	81
Example 14	HP Printing™	50%	85	3	58	58	87
Example 14	HR101™	100%	86	1	67	67	89
Example 14	HR101™	50%	92	-3	24	25	97
Example 14	Epson PM™	100%	86	2	86	88	88
Example 14	Epson PM™	50%	90	-5	66	66	94
Example 14	HP Premium™	100%	82	11	89	90	83
Example 14	HP Premium™	50%	87	2	71	71	88
Example 14	Kodak Picture™	100%	82	11	87	87	83
Example 14	Kodak Picture™	50%	87	3	71	71	88
Example 15	X Acid™	100%	85	9	84	84	84
Example 15	X Acid™	50%	88	1	72	72	89
Example 15	HP Printing™	100%	84	8	83	83	85
Example 15	HP Printing™	50%	87	1	69	69	89
Example 15	HR101™	100%	85	8	99	99	85
Example 15	HR101™	50%	87	0	81	81	90
Example 15	Epson PM™	100%	88	-1	95	95	90
Example 15	Epson PM™	50%	91	-7	73	73	95
Example 15	HP Premium™	100%	86	8	100	100	87
Example 15	HP Premium™	50%	89	-1	77	77	91

Example 15	Kodak Picture™	100%	88	7	94	95	88
Example 15	Kodak Picture™	50%	89	0	75	75	90
Example 16	X Acid™	100%	83	11	75	78	82
Example 16	X Acid™	50%	87	4	60	60	87
Example 16	HP Printing™	100%	83	9	68	68	82
Example 16	HP Printing™	50%	87	3	50	50	87
Example 16	HR101™	100%	84	10	85	88	84
Example 16	HR101™	50%	87	2	63	63	89
Example 16	Epson PM™	100%	87	3	87	87	88
Example 16	Epson PM™	50%	90	-3	61	61	93
Example 16	HP Premium™	100%	85	8	77	78	84
Example 16	HP Premium™	50%	88	2	56	56	88
Example 16	Kodak Picture™	100%	84	11	83	84	83
Example 16	Kodak Picture™	50%	88	3	63	63	87

Light Fastness

To evaluate light fastness the prints were irradiated in an Atlas C135 Weatherometer™ for 100 hours. The results are shown in Table 3 where degree of fade is expressed as ΔE where a lower figure indicates higher light fastness. ΔE is defined as the overall change in the CIE colour co-ordinates L, a, b of the print and is expressed by the equation $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$.

Table 3

10

Ink	Paper	ΔE
Example 13	X Acid™	34
Example 13	HP Printing™	34
Example 13	HR101™	58
Example 13	Epson PM™	42
Example 13	HP Premium™	9
Example 13	Kodak Picture™	62
Example 13	X Acid™	18
Example 14	HP Printing™	23
Example 14	HR101™	43
Example 14	Epson PM™	17
Example 14	HP Premium™	5
Example 14	Kodak Picture™	52
Example 15	X Acid™	35
Example 15	HP Printing™	46

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

18

Example 15	HR101™	67
Example 15	Epson PM™	26
Example 15	HP Premium™	27
Example 15	Kodak Picture™	54
Example 16	X Acid™	35
Example 16	HP Printing™	34
Example 16	HR101™	49
Example 16	Epson PM™	39
Example 16	HP Premium™	34
Example 16	Kodak Picture™	52

Ozone Fastness

- Examples 13 to 16 were printed onto the substrate shown using a Canon 4300™ IJ printer. The printed substrate was then assessed for ozone stability using an ozone test cabinet from Hampden Test Equipment. The test was carried out for two and a half hours at 40°C and 55% relative humidity in the presence of 400 parts per hundred million of ozone. Fastness of the printed ink to ozone was judged by the difference in the optical density before and after exposure to ozone using an Xrite 983™ Spectrodensitometer. Thus, the lower the %OD loss the greater the ozone fastness.
- Results are shown below in Table 4 and these clearly demonstrate that inks based on compounds of this invention display good ozone fastness.

Table 4

Ink	Paper	% loss of OD
Example 13	HR101™	15%
Example 13	Epson PM™	19%
Example 13	HP Premium™	4%
Example 13	Kodak Picture™	2%
Example 14	HR101™	18%
Example 14	Epson PM™	27%
Example 14	HP Premium™	3%
Example 14	Kodak Picture™	4%
Example 15	HR101™	38
Example 15	Epson PM™	52
Example 15	HP Premium™	3
Example 15	Kodak Picture™	3
Example 16	HR101™	15

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

19

Example 16	Epson PM™	13
Example 16	HP Premium™	1
Example 16	Kodak Picture™	3

Inks and ink-jet printing

The compounds described in Examples 1 to 12 may be formulated into inks by dissolving in a suitable liquid medium and filtering the solution through a 0.45µm filter. For example a suitable ink comprises 3.5 parts of the compound in 96.5 parts of a liquid medium consisting of:

5 parts 2-pyrrolidone

5 parts thiodiglycol

2 parts Surfynol™ 485 (a non-ionic surfactant available from Air Products Inc.);

and

88 parts water.

When ink-jet printed on to paper, the inks provide prints which are a bright yellow shade with a high water-fastness, good light-fastness, good ozone-fastness and a high optical density.

Further inks

The inks described in Tables I and II may be prepared wherein the Dye described in the first column is the compound made in the above example of the same number. Numbers quoted in the second column onwards refer to the number of parts of the relevant ingredient and all parts are by weight. The inks may be applied to paper by thermal or piezo ink-jet printing.

The following abbreviations are used in Table I and II:

PG = propylene glycol

DEG = diethylene glycol

NMP = N-methyl pyrrolidone

DMK = dimethylketone

IPA = isopropanol

MEOH = methanol

2P = 2-pyrrolidone

MIBK = methylisobutyl ketone

P12 = propane-1,2-diol

BDL = butane-2,3-diol

CET = cetyl ammonium bromide

PHO = Na₂HPO₄ and

TBT = tertiary butanol

TDG = thiodiglycol

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

20

TABLE I

Example	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Stearate	IPA	NEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4						
2	3.0	90		5	5		0.2			5	1	
3	10.0	85	3		3	3						1
4	2.1	91		8				0.2	4			5
5	3.1	86	5					0.5				
6	1.1	81			9						9	
7	2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
8	5	65		20					10			
9	2.4	75	5	4		5				6		5
10	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
11	3.2	65		5	4	6			6	4	6	5
12	5.1	98								4		
1	10.8	90	5						5			
2	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
3	1.8	80		5							15	
4	2.8	84			11						6	
1	3.3	80	2			10				2		6
1	12.0	90				7	0.3		3		3	3
1	5.4	68	2	20	2	1					5	
1	8.0	91			4							

Example	Dye	Water	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
1	3.0	80	15			0.2				1.2	5	5
2	9.0	80		5								
3	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
4	2.5	90	6	6	4							6
5	3.1	82	4	8		0.3			5	0.2		
6	0.9	85		10								
7	8.0	90		5	5			0.3	1		4	11
8	4.0	70	4	10	4				2		6	
9	2.2	75	4	10	3						3	
10	10.0	91		6	6							
11	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
12	5.0	78	5	11							6	
2	5.4	88									7	
3	2.1	70	5	5	7	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
4	2.0	90		10								
1	2	88										
1	5	78			5			10			5	
1	8	70			8			12			5	
1	10	80	2					15			12	
1	10	80		10				8				

Example	Dye	Water	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
1	3.0	80	15			0.2				1.2	5	5
2	9.0	80		5								
3	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
4	2.5	90	6	6	4							6
5	3.1	82	4	8		0.3			5	0.2		
6	0.9	85		10								
7	8.0	90		5	5			0.3	1		4	11
8	4.0	70	4	10	4				2		6	
9	2.2	75	4	10	3						3	
10	10.0	91		6	6							
11	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
12	5.0	78	5	11							6	
2	5.4	88									7	
3	2.1	70	5	5	7	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
4	2.0	90		10								
1	2	88										
1	5	78			5			10			5	
1	8	70			8			12			5	
1	10	80	2					15			12	
1	10	80		10				8				

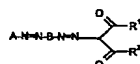
WO 02/072708

PCT/GB02/01028

22

CLAIMS

1. A process for coloration of a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer a composition comprising a medium and a compound of Formula (1):



Formula (1)

wherein:

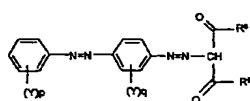
- 10 A is optionally substituted aryl;
 B is optionally substituted arylene; and
 R¹ and R² are each independently NR³R⁴, hydroxy, alkoxy or hydrocarbyl;
 R³ and R⁴ are each independently H, alkoxy or C₁₋₃₀ hydrocarbyl or R³ and R⁴
 together with the nitrogen atom to which they are attached represent an
 15 aliphatic or aromatic ring system.
2. An ink-jet printing process according to claim 1 wherein in the compound of
 Formula (1) A is optionally substituted phenyl and B is optionally substituted phenylene.
- 20 3. An ink-jet printing process according to either claim 1 or claim 2 wherein in the
 compound of Formula (1) one of R¹ and R² is optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl and the
 other is NR³R⁴ wherein one of R³ and R⁴ is H or C₁₋₄-alkyl and the other is H, optionally
 substituted phenyl or optionally substituted pyridyl.
- 25 4. An ink-jet printing process according to any one of the preceding claims wherein
 the medium is a liquid medium.
5. A substrate, especially paper, an overhead projector slide, a textile material, a
 plastic, glass and metal, printed by a process according to any one of claims 1 to 4.
- 30 6. A composition comprising a compound of Formula (1) as defined in any one of
 claims 1 to 3 and a medium which comprises a mixture of water and organic solvent or
 organic solvent free from water.
- 35 7. A composition according to claim 6 which has been filtered through a filter having
 a mean pore size below 10µm.

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

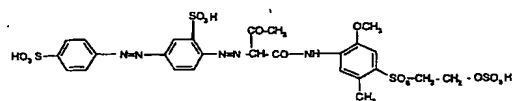
23

8. A composition according to either claim 6 or claim 7 with a total concentration of divalent and trivalent metal ions of below 1000 ppm.
9. A composition according to any one of claims 6 to 8 which is an ink-jet printing ink or a liquid dye concentrate.
10. A compound of Formula (2):



Formula (2)

- wherein:
- p is 0 to 5;
- q is 0 to 4;
- each Y is independently selected from the group consisting of H, carboxy, phosphato, sulpho, nitro, cyano, halo, ureido, SO₂F, hydroxy, ester, -NR⁸R⁹, -COR⁸, -CONR⁸R⁹, -NHCOR⁸, carboxyester, sulphone, and -SO₂NR⁸R⁹ wherein R⁸ and R⁹ are each independently H or optionally substituted alkyl (especially C₁₋₆ alkyl);
- R⁸ is OH, optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl, alkoxy, optionally substituted aryl, optionally substituted heteroaryl;
- R⁹ is OH or NR¹⁰R¹¹;
- R¹⁰ is H or optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl; and
- R¹¹ is H, optionally substituted C₁₋₁₈ alkyl, optionally substituted aryl, optionally substituted heteroaryl or R¹⁰ and R¹¹ together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system;
- with the proviso that the compound of Formula (2) is not of Formula (3), (4), (5) or (6):

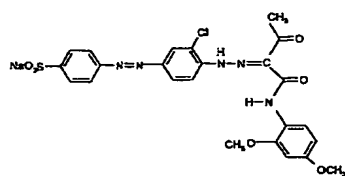


Formula (3)

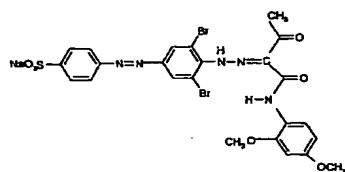
WO 02/072708

PCT/GB02/01028

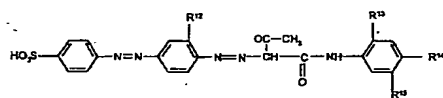
24



Formula (4)



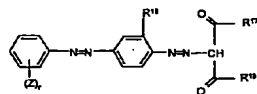
Formula (5)



Formula (6)

wherein R¹² is H or sulphonyl; R¹³ is Cl or methoxy; and R¹⁴ and R¹⁵ independently are H or methoxy.

- 15 11. A compound according to claim 10 wherein the compound of Formula (2) is of Formula (7):



Formula (7)

- 20 wherein:
r is 1 or 2;

WO 02/072708

PCT/GB02/01028

25

- each Z independently is sulpho or carboxy;
 R^{16} is sulpho or carboxy;
 R^{17} is OH or optionally substituted C_{1-4} alkyl;
 R^{18} is OH or $NR^{19}R^{20}$;
5 R^{19} is H or optionally substituted C_{1-4} alkyl and R^{20} is H, optionally substituted C_{1-12} alkyl or optionally substituted aryl or R^{19} and R^{20} together with the nitrogen atom to which they are attached represent an aliphatic or aromatic ring system;
with the proviso that when R^{16} is sulpho, R^{17} is methyl and R^{18} is H then R^{20} is not phenyl
10 with a methoxy substituent nor phenyl with a chloro substituent ortho to the linking secondary amino.
12. An ink jet printer cartridge comprising a chamber and a composition wherein the composition is in the chamber and the composition is as described in any one of claims 6
15 to 9.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/01028
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09B31/10 C09B31/11 C09D11/02 D06P5/00 //B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09B C09D D06P		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 344 599 A (BASF AG) 14 October 1977 (1977-10-14) page 8, line 1 - line 4 page 11, line 6 - line 17; examples 4,10-14	6,10
X	DE 101 917 C (FARBWERKE HOECHST AG. VORNALS MEISTER LUCIUS AND BRÜNING) 10 February 1899 (1899-02-10) page 2, table, 3rd part, compounds 2-4	10,11
X	GB 2 006 801 A (ICI LTD) 10 May 1979 (1979-05-10) examples 182,184,185	10
X	US 4 399 068 A (KRAEMER ERICH) 16 August 1983 (1983-08-16) examples 4,7	10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document conferring the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 June 2002		05/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5516 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-6000, Tx. ST 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3070		Authorized officer G1NOUX, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/68 02/01028
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 489 752 A (ICI LTD) 26 October 1977 (1977-10-26) example 33	10
X	EP 0 527 704 A (BEIGY AG) 17 February 1993 (1993-02-17) examples 2, 3, 33	10
A	FR 2 294 284 A (ERST AG) 9 July 1976 (1976-07-09) the whole document	1-12
A	US 4 626 284 A (KOBAYASHI MASATSUNE ET AL) 2 December 1986 (1986-12-02) claims; examples	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 02/01028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2344599	A	14-10-1977	AT 350998 B
			AT 202476 A
			BE 852424 A1
			CH 606358 A5
			DE 2700223 A1
			FR 2344599 A1
			GB 1574629 A
			IT 1074697 B
			JP 1293287 C
			JP 52114785 A
			JP 60012474 B
			US 4083686 A
			US 4206113 A
DE 101917	C	NONE	
GB 2006801	A	10-05-1979	AR 225005 A1
			AU 3885978 A
			BE 871507 A1
			BR 7807045 A
			CS 202513 B2
			DD 139131 A5
			DE 2838017 A1
			ES 474623 A1
			ES 474624 A1
			FR 2407242 A1
			IT 1100994 B
			JP 54071117 A
			NL 7808906 A
			PL 209406 A1
			ZA 7804503 A
US 4399068	A	16-08-1983	DE 2702584 A1
			BE 863112 A1
			BR 7800324 A
			CH 634296 A5
			ES 466195 A1
			FR 2378003 A1
			GB 1574400 A
			JP 1303426 C
			JP 53092734 A
			JP 60016930 B
			JP 60123558 A
GB 1489752	A	26-10-1977	BE 834283 A1
			BR 7506674 A
			CH 599969 A5
			DE 2546041 A1
			ES 441774 A1
			FR 2288129 A1
			IT 1043232 B
			JP 51064539 A
			NL 7512004 A
EP 0527704	A	17-02-1993	DE 59206989 D1
			EP 0527704 A2
			ES 2092080 T3
			JP 5202306 A

Form PCT/ISPARTO (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 02/01028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0527704	A	US 5302704 A	12-04-1994
FR 2294263	A	09-07-1976	
		DE 2458196 A1	10-06-1976
		BE 836452 A1	09-06-1976
		CA 1062856 A1	25-09-1979
		CH 614340 A , B	30-11-1979
		FR 2294263 A1	09-07-1976
		GB 1514550 A	14-06-1978
		IT 1050010 B	10-03-1981
		JP 1238190 C	31-10-1984
		JP 51109382 A	28-09-1976
		JP 59007836 B	21-02-1984
		NL 7514158 A	11-06-1976
		US 4052157 A	04-10-1977
US 4626284	A	02-12-1986	
		JP 1763008 C	28-05-1993
		JP 4052306 B	21-08-1992
		JP 60081265 A	09-05-1985
		JP 1594566 C	27-12-1990
		JP 2018711 B	26-04-1990
		JP 60108481 A	13-06-1985
		DE 3436891 A1	25-04-1985
		GB 2151250 A , B	17-07-1985

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 9 B 31/11 C L A
B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100091638

弁理士 江尻 ひろ子

(72) 発明者 グレゴリー, ピーター

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 4 2

(72) 発明者 フォスター, クライブ・エドウィン

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 4 2

(72) 発明者 ミラード, クリスティーン

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘキサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 4 2

F ターム (参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA01 BA02 BA18 BA19 BA21 BA22 BA23 BA53 BA56 BA59
BA62
4J039 BC03 BC07 BC12 BC41 BC44 BC49 BC54 BC56 BC72 BC73
BC74 BC75 BC77 BC78 BC79 BE02 BE06 BE12 CA03 EA35
EA42 EA44 EA46 FA01 FA02 FA03 FA04 GA24

【要約の続き】

よってその上に適用することを含んでなる、基質の着色のための方法。

更に特許請求されるものは、インクジェット印刷機において使用するための化合物、組成物及びインクジェットカートリッジ、並びにインクジェット印刷機で印刷された基質である。